



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Επίδραση του περιορισμού στη δομή και
δυναμική μορίων με δίκτυο υδρογονικών δεσμών

ΑΝΤΩΝΕΛΑ ΑΝΑΝΙΑΔΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- Γεώργιος Φλούδας, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (επιβλέπων)
- Περικλής Παπαδόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Γεώργιος Παπαγεωργίου, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- Γεώργιος Φλούδας, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (επιβλέπων)
- Περικλής Παπαδόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Γεώργιος Παπαγεωργίου, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Αλέξιος Δούβαλης, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Γεώργιος Ευαγγελάκης, Ομότιμος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Ματθαίος Καμαράτος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η δομή και η δυναμική συστημάτων, τα οποία σχηματίζουν δίκτυο υδρογονικών δεσμών. Ιδιαίτερα μελετήθηκε η επίδραση του περιορισμού στη νανοκλίμακα. Η μελέτη των δεσμών υδρογόνου και η κατανόηση των ιδιοτήτων τους υπό περιορισμό αποτελεί ένα θέμα διεπιστημονικού ενδιαφέροντος, από τη βιολογία έως την επιστήμη υλικών. Για παράδειγμα, οι δεσμοί υδρογόνου υπό περιορισμό απαντώνται σε βιολογικά συστήματα, όπως στο DNA και στις πρωτεΐνες, όπου σταθεροποιούν τις δευτεροταγείς δομές τους (α -έλικες, β -φύλλα), καθώς και σε υδατικά διαλύματα στις διεπιφάνειες των κυττάρων. Οι υδρογονικοί δεσμοί παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και στη φαρμακοβιομηχανία. Οι δραστικές ουσίες των φαρμάκων διαθέτουν μία ή περισσότερες υδροξυλικές ομάδες, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Τα υπό μελέτη συστήματα αποτέλεσαν (α) μια σειρά από κρυσταλλικές και άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες στο εσωτερικό νανοπορώδους αλουμίνας με διαμέτρους πόρων από 400 έως 20 nm και (β) άμορφο νερό σε νανοπόρους μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (UiO-66) διαμέτρου ~ 0.8 nm. Η εργασία αποτελείται από τρία μέρη.

Σχετικά με τις αλκοόλες, τα επιστημονικά ερωτήματα που προσπάθησα να απαντήσω είναι:

- Ποιά τα *διαγράμματα ισορροπίας φάσεων* υπό περιορισμό;
- Ποιές οι φάσεις που συμμετέχουν και ποιά η *τάξη* των μεταβάσεων;
- Ποιά η επίδραση του περιορισμού στη *δυναμική* των αλκοολών;
- Πώς συγκρίνονται τα θερμικά αποτελέσματα των *n*-αλκοολών με αυτά των *n*-αλκανίων και πώς αυτά τα χαρακτηριστικά θα μπορούσαν να χρησιμεύσουν στην αποθήκευση ενέργειας;

Σχετικά με το νερό υπό περιορισμό, τα επιστημονικά ερωτήματα είναι:

- Ποιά η δυναμική του νερού υπό ισχυρό περιορισμό, σε σχέση με άλλα λιγότερο περιοριστικά συστήματα του παρελθόντος;
- Συνάδουν τα αποτελέσματα της δυναμικής με αυτά των δύο υγρών (υψηλής και χαμηλής πυκνότητας);

Στο πρώτο μέρος της εργασίας, μελετήθηκε ο *πολυμορφισμός* των κρυσταλλικών αλκοολών με αριθμό ανθράκων, *n*, από 6 έως 12, απουσία περιορισμού αλλά και στο εσωτερικό νανοπορώδους αλουμίνας. Βρέθηκε ότι ακόμη και ο ασθενής περιορισμός επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις, τόσο ως προς τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων (μείωση με την αύξηση του περιορισμού) όσο και ως προς τη σταθερότητα των φάσεων. Στις μικρότερες αλκοόλες, η κρυσταλλική *φάση υψηλών θερμοκρασιών* (α -φάση) παρατηρήθηκε μόνο εντός των μεγάλων πόρων για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ σε πόρους μικρότερους από 200 nm, οι αλκοόλες

κρυσταλλώθηκαν απευθείας στη *φάση χαμηλών θερμοκρασιών* (γ ή β , για $n = 6$ και 7 , αντίστοιχα). Αντίθετα, στις μεγαλύτερες αλκοόλες, μέχρι $n = 11$, η α -φάση παρατηρήθηκε για όλες τις διαμέτρους των πόρων, αλλά σε μικρό θερμοκρασιακό εύρος. Ωστόσο, στην 1-δωδεκανόλη υπό περιορισμό αποσταθεροποιήθηκε και αντί αυτής παρατηρήθηκε μία νέα *νηματική* φάση. Είναι η πρώτη φορά στη βιβλιογραφία που μια νηματική φάση εμφανίζεται σε αλκοόλες. Από τη μελέτη της μετάβασης από την ισότροπη στη νηματική φάση (I/N) βρέθηκε ότι είναι μια ασθενής μετάβαση πρώτης τάξης, με περιοχή μεταστάθειας $\Delta T = 0.21$ K. Κατά τη θέρμανση των κρυσταλλικών αλκοολών απουσία περιορισμού, μελετήθηκε η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη συναρτήσει του αριθμού των ανθράκων και εξήχθησαν οι συνεισφορές των μεθυλενίων και των άκρων των αλυσίδων στις μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση του περιορισμού στις θερμοκρασίες τήξης και στη μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη και εκτιμήθηκαν οι διεπιφανειακές ενέργειες μεταξύ της υγρής και της κρυσταλλικής φάσης, σ_{sl} . Τόσο η μεταβολή της ενθαλπίας όσο και η διεπιφανειακή ενέργεια μειώθηκαν υπό περιορισμό, υποδηλώνοντας την ύπαρξη μιας ποσότητας υγρού που περιβάλλει τον κρύσταλλο (πάχους ~ 2.4 nm). Στη συνέχεια, μελετήθηκε – για πρώτη φορά – η δυναμική των κρυσταλλικών αλκοολών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κάθε φάση έχει το δικό της δυναμικό "αποτύπωμα", με την πιο οργανωμένη να εμφανίζει μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης. Λόγω της υψηλότερης μεταβολής της ενθαλπίας κατά την τήξη συγκριτικά με τα n -αλκάνια, οι μικρότερες κρυσταλλικές n -αλκοόλες υπό περιορισμό θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογές σε νανο-διατάξεις, για αποθήκευση θερμικής ενέργειας.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας εξετάστηκε η δυναμική υπό περιορισμό τριών άμορφων αλκοολών που διέφεραν ως προς τη μοριακή δομή: της 1-προπανόλης, της 2-αιθυλο-1-εξανόλης και της 4-μεθυλο-3-επτανόλης. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις συνδυάστηκαν με υπολογισμούς της θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT) της 1-προπανόλης απουσία περιορισμού, από τον Δρ. Γ. Παπαμάκο. Τα αποτελέσματα έδειξαν τόσο γραμμικές όσο και κυκλικές υπερμοριακές δομές της 1-προπανόλης. Οι κυκλικές διαμορφώσεις με μικρή διπολική ροπή (~ 2 D) βρέθηκε πως είναι ενεργειακά προτιμητέες έναντι των γραμμικών δομών. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία έδειξε ότι όλοι οι μηχανισμοί χαλάρωσης επιταχύνονται υπό περιορισμό, ανεξάρτητα από τη μοριακή αρχιτεκτονική. Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί μειώθηκαν μέχρι και κατά 23 K, σε πόρους διαμέτρου 25 nm. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σημαντικά για εφαρμογές όπου προτιμάται η υγρή φάση, π.χ. κατά τη διαδικασία της κρυσταλλοποίησης βιολογικών υλικών.

Τέλος, μελετήθηκε η δυναμική του άμορφου νερού στους μικρότερους πόρους που έχουν αναφερθεί ποτέ στη βιβλιογραφία (μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων διαμέτρου ~ 0.8 nm). Ο μεγάλος λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο των πόρων ($\sim 0.75 \text{ \AA}^{-1}$) επέτρεψε τη μελέτη του

διεπιφανειακού νερού. Παρατηρήθηκαν δύο μηχανισμοί χαλάρωσης. Ο κυρίαρχος, πιο αργός μηχανισμός αποδόθηκε στη χαλάρωση των μορίων του νερού στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων, ενώ ο πιο γρήγορος και ασθενής στη δυναμική του νερού στο εσωτερικό των πόρων. Όλα τα δυναμικά χαρακτηριστικά του κυρίαρχου μηχανισμού (χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης, κατανομή των χρόνων χαλάρωσης, διηλεκτρική ένταση) εμφάνισαν αλλαγή της θερμοκρασιακής τους εξάρτησης στη θερμοκρασία των ~ 165 K. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία έδειξε ότι η θερμοκρασία μετάβασης είναι ανεξάρτητη του μεγέθους των πόρων. Σύμφωνα με το συντελεστή ευθραυστότητας θα μπορούσε να υποδηλώνει τη μετάβαση από το νερό υψηλής πυκνότητας (HDL) στο νερό χαμηλής πυκνότητας (LDL). Η δυναμική εντός των σημαντικά μικρότερων πόρων του UiO-66 επιταχύνθηκε σε σχέση με τους πόρους μεγαλύτερης διαμέτρου, πιθανώς λόγω της μερικής κατάρρευσης του δικτύου των υδρογονικών δεσμών.

Abstract

In this thesis, the dynamics and the structure of systems with a network of hydrogen bonds were investigated in the bulk and under nanometer confinement. The study of hydrogen bonds and the understanding of their properties under confinement is of interdisciplinary interest, from biology to material science. For example, hydrogen bonds are present in biological systems, such as in DNA and in proteins, stabilizing their secondary structures (α -helical, β -sheet), as well as in aqueous solutions at cell interfaces. Hydrogen bonds are of particular interest in the pharmaceutical industry. The active substances of drugs possess one or more hydroxyl groups, resulting in the formation of hydrogen bonds. The investigated systems herein comprised of (a) a series of crystalline and amorphous monohydroxy alcohols within alumina nanopores, with diameters ranging from 400 to 20 nm, and (b) water in nanopores of metal-organic frameworks (UiO-66) with a diameter of ~ 0.8 nm. The study consists of three parts.

With regard to alcohols, I tried to answer the following questions:

- What are the *equilibrium phase diagrams* under confinement?
- What are the phases involved and what is the *order* of the transitions?
- What is the effect of confinement on the *dynamics* of alcohols?
- How do the thermal properties of *n*-alcohols compare to those of *n*-alkanes and how these features could serve to energy storage?

Regarding confined water, the scientific questions are:

- What is the dynamics of water under strong confinement, compared to other less restrictive media studied in the past?
- Are the results of the dynamics consistent with the hypothesis of two liquids of high- and low-density)?

In the first part of the study, the *polymorphism* of crystalline alcohols with a number of carbon atoms, *n*, from 6 to 12 was studied, in the absence of confinement as well as within alumina nanopores. Even weak confinement was found to induce significant changes, both in terms of transition temperatures (decreasing with increasing confinement) and phase stability. In the lower alcohols, the *high-temperature crystalline phase* (α -phase) was observed only within the larger pores for a wide temperature range. In pores having diameters below 200 nm, the alcohols crystallized directly in *the low-temperature phase* (γ or β , for $n = 6$ and 7 , respectively). In contrast, in the higher alcohols (up to $n = 11$), the α -phase was observed for all pore diameters, albeit in a small temperature range. However, in confined 1-dodecanol, it was destabilized, and a new *nematic* phase was observed instead. It is the first time in the literature that a nematic phase has been reported in alcohols. From the study of the transition

from the isotropic to the nematic phase (I/N) it was found that the transition is weakly first-order, with a metastability region $\Delta T = 0.21$ K. Upon heating the crystalline alcohols in the bulk, the total heat of fusion could be decomposed into contributions from the methylene groups and the chain ends. Next, the effect of confinement on the melting temperatures and the heat of fusion during melting was examined and the interfacial energies between the liquid and crystalline phases, σ_{sl} , were estimated. Both the heat of fusion and the interfacial energy decreased under confinement, suggesting the existence of a liquid layer surrounding the crystal (with a thickness of ~ 2.4 nm). In addition, the dynamics of crystalline alcohols was studied – for the first time. The results revealed that each phase has its own dynamic "fingerprint", with the more organized phase exhibiting the highest activation energy. Due to the higher heat of fusion as compared to *n*-alkanes, the lower crystalline *n*-alcohols could find applications in nano-devices, for thermal energy storage.

In the second part of the study, the dynamics of three fully amorphous alcohols was studied under confinement: 1-propanol, 2-ethyl-1-hexanol, and 4-methyl-3-heptanol. The dielectric measurements were combined with density functional theory (DFT) calculations of bulk 1-propanol, performed by Dr. G. Papamokos. The results identified both linear and ring-like associations of 1-propanol. Cyclic topologies with a weak dipole moment (~ 2 D) were found to be energetically more favorable compared to their linear counterparts. Dielectric spectroscopy showed that all relaxation mechanisms are accelerated under confinement, independently of the molecular architecture. The characteristic "freezing" temperatures of the relaxation mechanisms were reduced by up to 23 K, in 25 nm diameter pores. These results are important for applications where the liquid phase is preferred, e.g. during the process of cryopreservation of biological materials.

Lastly, the dynamics of amorphous water in the smallest pores ever reported in the literature (~ 0.8 nm diameter in metal-organic frameworks) was studied. The large surface to volume ratio of the pores ($\sim 0.75 \text{ \AA}^{-1}$) facilitated the study of *interfacial* water. Two relaxation mechanisms were observed. The dominant, slower mechanism was attributed to the relaxation of water molecules at the interface with the pore walls, while the faster and weaker mechanism was attributed to the dynamics of water in the pore core. All the dynamic features of the dominant mechanism (characteristic relaxation frequencies, distribution of relaxation times, dielectric strength) showed a change in their temperature dependence at the temperature of ~ 165 K. Comparing the results with the literature showed that the crossover temperature is independent of the pore size. Regarding the steepness index (fragility) it could denote the transition from high density liquid water (HDL) to low density liquid water (LDL). The

dynamics within the significantly smaller pores of UiO-66 was accelerated compared to the larger pore diameters, possibly due to the partial disruption of the hydrogen bond network.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εύπλαστης Ύλης (Εργαστήριο Ε΄) του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της συγκεκριμένης έρευνας.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Γεώργιο Φλούδα, για την ένταξή μου στο εργαστήριο, την υπόδειξη του ενδιαφέροντος θέματος, τη συνεχή καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής και τη γνώση που μου μετέφερε. Επίσης, ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τους Αναπληρωτές Καθηγητές κ. Περικλή Παπαδόπουλο και κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Γεώργιο Ευαγγελάκη, τους Καθηγητές κ. Αλέξιο Δούβαλη και κ. Ματθαίο Καμαράτο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μάνο, για τη συνεργασία και τις υποδείξεις τους.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μάνο και τη Δρ. Αναστασία Πουρνάρα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη σύνθεση των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της δυναμικής του νερού. Επίσης, τον Καθηγητή κ. Martin Steinhart του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Osnabrück και την ερευνητική ομάδα του, για την παρασκευή των δισκίων νανοπορώδους αλουμίνας που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των κρυσταλλικών και άμορφων αλκοολών υπό περιορισμό. Όσον αφορά τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ, ευχαριστώ θερμά τη Δρ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου.

Στη συνέχεια, οφείλω να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Εύπλαστης Ύλης. Αρχικά, ευχαριστώ πολύ τους Διδάκτορες κ. Γεώργιο Παπαμώκο, για τους θεωρητικούς υπολογισμούς που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη των αλκοολών και Αχιλλέα Πιπερτζή για την πολύτιμη βοήθειά του. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Υποψήφιους Διδάκτορες, Παναγιώτη Καρδάση, Μαριάννα Σπυριδάκου και Γιάννη Τζουρτζουκλή καθώς και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Βασίλη Μόσχο και Ανθή Σαπουνά για το καθημερινά ευχάριστο κλίμα και τη συνεργασία τους. Όσον αφορά την τεχνική υποστήριξη, ευχαριστώ θερμά τον κ. Γεώργιο Τσουμάνη, για την άμεση ανταπόκρισή του σε οποιοδήποτε τεχνικό ζήτημα.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω όσους μου συμπαραστάθηκαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου – ιδιαίτερα τους γονείς μου για τη διαρκή υποστήριξή τους σε κάθε βήμα και κάθε δυσκολία, καθ' όλα τα χρόνια των σπουδών μου – και τους φίλους μου.

Η ερευνητική εργασία υποστηρίχτηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ) στο πλαίσιο της Δράσης «2^η Προκήρυξη Υποτροφιών ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ για Υποψήφιους Διδάκτορες» (Αριθμός Υποτροφίας: 41)



Στους γονείς μου

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	i
Abstract.....	v
Ευχαριστίες.....	ix
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	1
1. Εισαγωγή – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	1
1.1 Εύπλαστη ύλη.....	1
1.2 Δεσμοί υδρογόνου.....	1
1.3 Αλκοόλες.....	6
1.4 Κρυσταλλικές μονοϋδρικές αλκοόλες.....	6
1.4.1 Εισαγωγή – κρυσταλλικές φάσεις μονοϋδρικών αλκοολών.....	6
1.4.2 Κρυσταλλικές φάσεις των αλκανίων.....	9
1.4.3 Επίδραση του περιορισμού στα <i>n</i> -αλκάνια.....	10
1.4.4 Προηγούμενες μελέτες κρυσταλλικών αλκοολών υπό περιορισμό.....	11
1.5 Άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες.....	14
1.5.1 Εισαγωγή – μηχανισμός “Debye”.....	14
1.5.2 Επίδραση της μοριακής αρχιτεκτονικής στη δυναμική μονοϋδρικών αλκοολών.....	18
1.5.3 Επίδραση της πίεσης στη δυναμική μονοϋδρικών αλκοολών.....	21
1.5.4 Μελέτες δυναμικής μονοϋδρικών αλκοολών υπό περιορισμό.....	24
1.6 Νερό.....	28
1.6.1 Εισαγωγή.....	28
1.6.2 Δυναμική του υγρού νερού και του πάγου απουσία περιορισμού.....	34
1.6.3 Ιδιότητες και δομή του νερού υπό περιορισμό.....	39
1.6.4 Δυναμική του νερού υπό περιορισμό.....	43
1.6.5 Δυναμική του νερού υπό περιορισμό σε μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic frameworks – MOFS).....	47
1.7 Σκοπός της παρούσας διατριβής.....	50
Αναφορές.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	65
2. Υλικά, Περιοριστικά Μέσα και Πειραματικές Μέθοδοι.....	65
2.1 Υλικά.....	65
2.2 Δισκία ανοδιωμένου οξειδίου του αλουμινίου (AAO).....	66
2.3 Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic frameworks – MOFs).....	67
2.3.1 Σύνθεση του UiO-66 ($Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$).....	67
2.4 Περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction – XRD).....	67
2.5 Πολωτική οπτική μικροσκοπία (ΠΟΜ).....	69
2.6 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (ΔΘΣ).....	70
2.6.1 Μετρήσεις ΔΘΣ υπό περιορισμό.....	72
2.7 Διηλεκτρική φασματοσκοπία.....	73
2.7.1 Εισαγωγή.....	73
2.7.2 Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου.....	74
2.7.3 Απόκριση παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου.....	77
2.7.4 Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης – μηχανισμός Debye.....	79
2.7.5 Πειραματική διάταξη.....	82

2.7.6	Ανάλυση των μετρήσεων ΔΦ	83
2.7.7	Ανάλυση διηλεκτρικών μετρήσεων υπό περιορισμό.....	84
2.8	Αναφορές.....	86
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....		87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3		87
3.	Πολυμορφισμός των κρυσταλλικών αλκοολών υπό περιορισμό	87
3.1	Εισαγωγή	87
3.2	Μεταβάσεις φάσεων στις αλκοόλες απουσία περιορισμού.....	88
3.3	Μελέτη της δομής με πολωτική οπτική μικροσκοπία και περίθλαση ακτίνων Χ απουσία περιορισμού	94
3.4	Επίδραση του περιορισμού στον πολυμορφισμό των κρυσταλλικών αλκοολών.....	97
3.5	1-δωδεκανόλη υπό περιορισμό: η φύση της μετάβασης από την ισότροπη στη νηματική φάση	109
3.6	Δυναμική της 1-δωδεκανόλης απουσία περιορισμού.....	111
3.7	Δυναμική των μικρότερων αλκοολών (1-εξανόλης και 1-επτανόλης) υπό περιορισμό	112
3.8	Συμπεράσματα	119
3.9	Αναφορές.....	121
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4		125
4.	Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική άμορφων αλκοολών.....	125
4.1	Εισαγωγή	125
4.2	1-προπανόλη.....	127
4.2.1	Διηλεκτρική φασματοσκοπία	130
4.3	2-αιθυλο-1-εξανόλη.....	140
4.4	4-μεθυλο-3-επτανόλη.....	144
4.5	Συμπεράσματα	147
4.6	Αναφορές.....	148
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		153
5.	Δυναμική του άμορφου νερού σε πόρους MOFs.....	153
5.1	Εισαγωγή	153
5.2	Προετοιμασία του δείγματος	155
5.3	Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.....	155
5.4	Δυναμική του άμορφου νερού σε πόρους UiO-66	158
5.5	Συμπεράσματα	167
5.6	Αναφορές.....	169
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6		171
6.	Συμπεράσματα	171
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....		177
Πολυμορφισμός των κρυσταλλικών αλκοολών υπό περιορισμό		177
	Ισόχρονες μετρήσεις.....	177
	Ισόθερμες μετρήσεις	182
	Επίδραση της τροποποίησης της επιφάνειας των πόρων	184
Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική άμορφων αλκοολών.....		186
	Υπολογισμοί DFT	186
	Αναφορές.....	195

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Εισαγωγή – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1 Εύπλαστη ύλη

Ο όρος "εύπλαστη ύλη" καθιερώθηκε από τον P.G. de Gennes (βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1991), για να περιγράψει υλικά, τα οποία εμφανίζουν έντονη απόκριση σε *εντατικές* μεταβλητές (π.χ. σε μεταβολές της θερμοκρασίας, ή της πίεσης καθώς και σε εξωτερικά πεδία, μαγνητικό ή ηλεκτρικό).¹ Τα εύπλαστα υλικά χαρακτηρίζονται από ασθενείς αλληλεπιδράσεις, όπως δεσμούς υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεις και δυνάμεις van der Waals, οι οποίες οδηγούν σε πολλαπλά επίπεδα οργάνωσης.

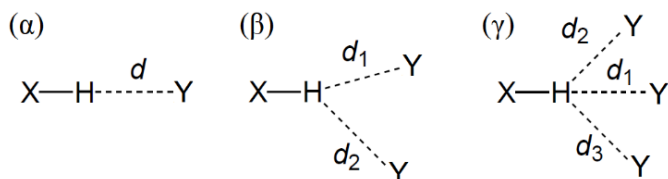
1.2 Δεσμοί υδρογόνου

Οι δεσμοί υδρογόνου συμμετέχουν σε πληθώρα φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Είναι εξέχουσας σημασίας για όλη τη ζωή στη Γη, από το νερό μέχρι τη δομή του DNA και τη δευτεροταγή δομή των πρωτεϊνών. Για παράδειγμα, οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για τις "ιδιαιτέρες" ιδιότητες του νερού, καθώς και τη σταθεροποίηση των δευτεροταγών δομών (α-ελίκων και των β-φύλλων) των πρωτεϊνών.

Για τον υδρογονικό δεσμό έχουν προταθεί κατά καιρούς διαφορετικοί ορισμοί.² Σύμφωνα με έναν πιο σύγχρονο ορισμό που προτάθηκε το 2011 από τους Arunan κ.ά.,³ "ο υδρογονικός δεσμός είναι μια ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου που ανήκει σε ένα μόριο ή σε κάποιο μοριακό τμήμα X-H, στο οποίο το X είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το H, και ενός ατόμου ή μιας ομάδας ατόμων στο ίδιο ή σε διαφορετικό μόριο, στο οποίο υπάρχει ένδειξη σχηματισμού δεσμού".

Ένας τυπικός δεσμός υδρογόνου αναπαρίσταται ως X-H...Y-Z, όπου οι τρεις τελείες υποδεικνύουν το δεσμό. Η ομάδα X-H υποδηλώνει το δότη (donor) του υδρογονικού δεσμού. Ο δέκτης (acceptor) του υδρογονικού δεσμού είναι είτε ένα άτομο ή ανιόν Y, ή ένα τμήμα μορίου Y-Z, στο οποίο το Y σχηματίζει δεσμό με το Z. Σε ορισμένες περιπτώσεις το X είναι ίδιο με το Y. Σε κάποιες πιο ειδικές περιπτώσεις, όπου τα X και Y είναι ίδια, τυχαίνει και οι αποστάσεις X-H και Y-H να είναι ίδιες, οδηγώντας σε συμμετρικούς υδρογονικούς δεσμούς. Σε κάθε περίπτωση, ο δέκτης είναι μια περιοχή πλούσια σε ηλεκτρόνια όπως π.χ. ένα ασύζευκτο ζεύγος Y ή ένα ζεύγος με δεσμό π, Y-Z. Σε έναν απλό δεσμό υδρογόνου, ο δότης αλληλεπιδρά με ένα δέκτη (Σχήμα 1.1α). Υπάρχει περίπτωση ένας δότης να αλληλεπιδράσει

και με δύο ή τρεις δέκτες ταυτόχρονα και να σχηματιστούν, αντίστοιχα, "δικλαδισμένοι" (bifurcated) ή "τρικλαδισμένοι" (trifurcated) υδρογονικοί δεσμοί (Σχήμα 1.1 β και γ).



Σχήμα 1.1. Διαφορετικοί τύποι δεσμών υδρογόνου. (α) Απλός υδρογονικός δεσμός με ένα δέκτη. (β) Διακλαδισμένος υδρογονικός δεσμός: εάν οι δύο διαχωρισμοί $H\cdots Y$ διαχωρίζονται σαφώς, η μικρότερου μήκους (d_1) αλληλεπίδραση ονομάζεται κύρια συνιστώσα και η μακρύτερη (d_2) είναι η μικρότερη συνιστώσα του διακλαδισμένου δεσμού. (γ) Τρικλαδισμένος δεσμός υδρογόνου. Η εικόνα αναπαράχθηκε από την αναφορά [2].

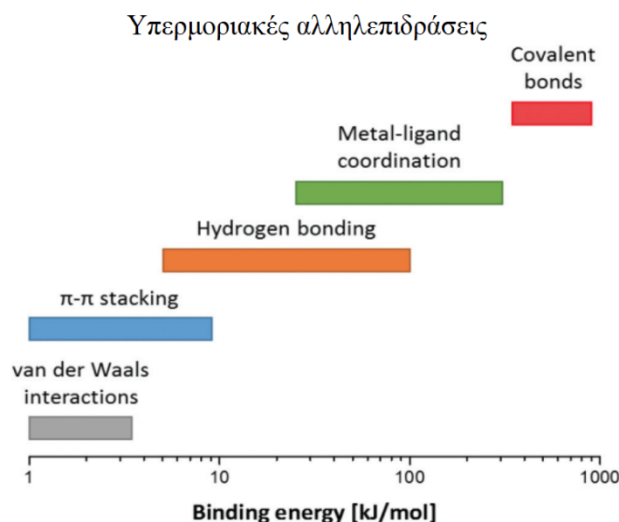
Το πόσο ισχυροί είναι οι δεσμοί υδρογόνου εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων, κατηγοριοποιώντας τους (Πίνακας 1.1) σε "πολύ ισχυρούς", "ισχυρούς", ή "ασθενείς". Η ενέργειά τους καλύπτει ένα μεγάλο εύρος και κυμαίνεται, αντίστοιχα, από ~ 167 έως ~ 0.8 kJ/mol.^{2,4} Ορισμένα παραδείγματα υδρογονικών δεσμών για τις τρεις κατηγορίες, συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1 συμπεριλαμβανομένων και ορισμένων ιδιοτήτων τους. Οι δεσμοί υδρογόνου που θα μας απασχολήσουν στη συγκεκριμένη διατριβή ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία με ενέργειες 17 – 63 kJ/mol. Οι ενέργειες των δεσμών υδρογόνου δεν είναι άμεσα μετρήσιμες, αλλά ο υπολογισμός τους βασίζεται σε θεωρητικές μελέτες. Πρέπει να αναφερθεί ότι, στη στερεά κατάσταση, οι υδρογονικοί δεσμοί επηρεάζονται από το περιβάλλον τους, οδηγώντας σε μείωση ή αύξηση των ενεργειών τους.²

Πίνακας 1.1. Ιδιότητες των πολύ ισχυρών, ισχυρών, και ασθενών δεσμών υδρογόνου ($X-H\cdots Y$). Από την αναφορά [4].

	Πολύ ισχυρός	Ισχυρός	Ασθενής
Ενέργεια δεσμού (kJ/mol)	63 – 167	17 – 63	< 17
Παραδείγματα	$[F\cdots H\cdots F]^-$ $[N\cdots H\cdots N]^+$	$O-H\cdots O=C$ $N-H\cdots O=C$	$C-H\cdots O$ $N-H\cdots F-C$
	$P-OH\cdots O=P$	$O-H\cdots O-H$	$O-H\cdots \pi$
Μήκη δεσμού	$H-Y \approx X-H$	$H\cdots Y > X\cdots H$	$H\cdots Y \gg X\cdots H$

Μέσα στο ενεργειακό εύρος των δεσμών υδρογόνου, η φύση της αλληλεπίδρασης δεν είναι σταθερή. Ο υδρογονικός δεσμός αποτελείται από διαφορετικές συνιστώσες αλληλεπιδράσεων, όπως ηλεκτροστατική, ομοιοπολική, και αλληλεπίδραση διασποράς, με

διαφορετική συνεισφορά. Ένας δεσμός υδρογόνου μπορεί να μετατραπεί σταδιακά σε κάποιο άλλο είδος δεσμού αν αλλάξει χημικά ο δότης ή/και ο δέκτης ή ακόμη και το περιβάλλον του δεσμού.² Η κατάταξη των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων όσον αφορά την ενέργεια δεσμού απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2. Ενέργειες δεσμών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [5].

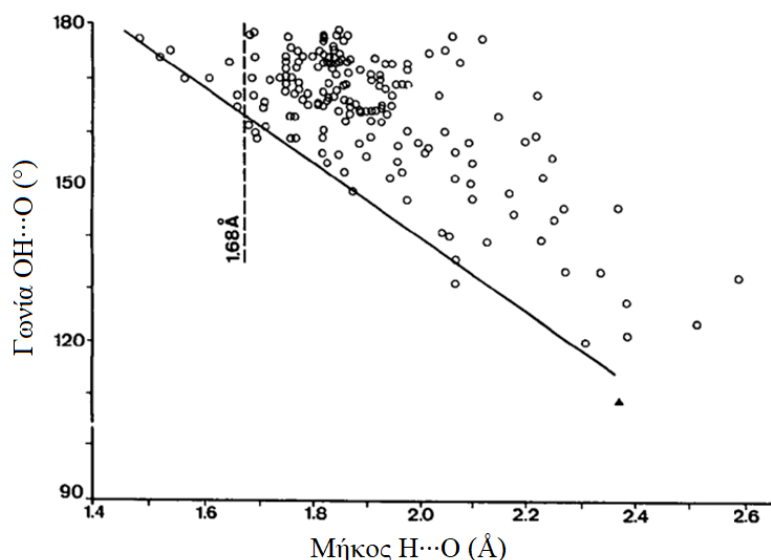
Πολύ κοινή μετατροπή είναι η αλληλεπίδραση τύπου van der Waals. Για παράδειγμα, η πολικότητα του X–H ή του Y (ή και των δύο) στο δεσμό $X^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots Y^{\delta-}$ μπορεί να μειωθεί με κατάλληλη αλλαγή του X ή του Y, μειώνοντας κατά συνέπεια την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Η αλληλεπίδραση van der Waals επηρεάζεται σε πολύ μικρότερο βαθμό και αποκτά μεγαλύτερο σχετικό βάρος. Η κατευθυντικότητα (βλ. παρακάτω) του δεσμού υδρογόνου χάνεται και ο δεσμός van der Waals είναι πλέον ισότροπος. Στο άλλο άκρο του ενεργειακού εύρους, υπάρχει μια συνεχής μετάλλαξη των συμμετρικών δεσμών υδρογόνου X–H–X σε ομοιοπολικό δεσμό. Το άτομο H μοιράζεται μεταξύ δύο πανομοιότυπων ατόμων X, χωρίς να είναι εφικτός ο διαχωρισμός τους ως δότης ή δέκτης. Συνεπώς, σε αυτή την περίπτωση θεωρείται ότι το άτομο H σχηματίζει δύο ομοιοπολικούς δεσμούς με τα άτομα X. Επίσης, ο δεσμός υδρογόνου μπορεί να μετατραπεί σταδιακά σε πλήρως ιοντική αλληλεπίδραση. Για παράδειγμα, οι ομάδες O–H στις αλκοόλες, πέραν της διπολικής ροπής τους, εμφανίζουν μερικό αρνητικό φορτίο. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε ιοντικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες μπορεί να γίνουν κυρίαρχες, όταν το φορτίο είναι μεγάλο. Για τα πλήρως φορτισμένα τμήματα υδρογονικών δεσμών, κυριαρχεί η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των κέντρων φορτίου, αλλά η συνολική αλληλεπίδραση εξακολουθεί να είναι κατευθυντική. Τέλος, ένας δεσμός υδρογόνου μπορεί να μετατραπεί σε αλληλεπίδραση κατιόντος – π, στην οποία ένα σφαιρικό

κατιόν έρχεται σε επαφή με τη συγκέντρωση αρνητικού φορτίου ενός τμήματος που σχηματίζει π-δεσμό.

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των υδρογονικών δεσμών είναι η *κατευθυντικότητα*. Στις κρυσταλλικές δομές, οι γωνίες των υδρογονικών δεσμών ως προς το δότη ποικίλλουν και εξαρτώνται από την απόσταση δότη-δέκτη. Για μικρές αποστάσεις η γωνία τείνει στην προτιμητέα τιμή των 180° , ενώ, καθώς οι αποστάσεις μεγαλώνουν, η γωνία μειώνεται. Ο βαθμός της κατευθυντικότητας εξαρτάται από την πολικότητα του δότη και μειώνεται με τη μείωση της πολικότητας.

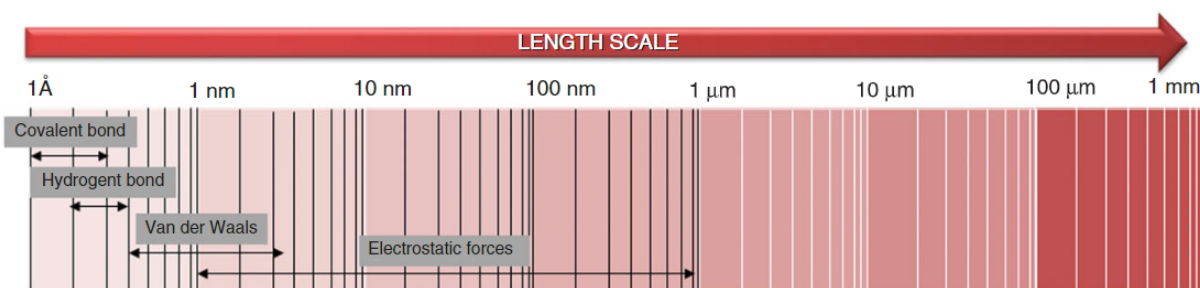
Όσον αφορά την κατευθυντικότητα στην πλευρά του δέκτη, εμφανίζονται διαφορές ανάλογα με την ισχύ των δεσμών υδρογόνου. Για την περίπτωση των ισχυρών δεσμών, η κατευθυντικότητα του δέκτη αντιστοιχεί στη γεωμετρία του ομοιοπολικού δεσμού που λαμβάνεται σε μια υποθετική αντίδραση μεταφοράς πρωτονίων. Για τους υδρογονικούς δεσμούς μέτριας και ασθενούς έντασης, η κατευθυντικότητα, αν και πιο ήπια, ταυτοποιείται με τον προσανατολισμό των ασύζευκτων ζευγών ηλεκτρονίων. Όταν οι δέκτες είναι υδροξυλικές ομάδες και νερό, προβλέπονται δύο προτιμητέες διευθύνσεις της ηλεκτρονιακής κατανομής σε τετραεδρική γεωμετρία ως προς τους ομοιοπολικούς δεσμούς του ατόμου O. Ωστόσο, στην πράξη, η κατευθυντικότητα είναι τόσο ήπια που παρατηρείται στο διχοτόμο επίπεδο που ορίζει το οξυγόνο με τους υποκαταστάτες του.

Μία άλλη σημαντική ποσότητα των υδρογονικών δεσμών είναι το *μήκος* τους. Τα μήκη των δεσμών υδρογόνου στη στερεά κατάσταση ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό, ακόμη και για τον ίδιο συνδυασμό δότη-δέκτη, εξαιτίας του διαφορετικού περιβάλλοντος του κάθε δεσμού. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το μήκος ενός δεσμού υδρογόνου διαφέρει ανάλογα με τη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ αυτού και του δότη (Σχήμα 1.3, για την περίπτωση που ο δότης είναι το νερό). Επομένως, ένα δεσμός υδρογόνου εμφανίζει μία κατανομή μηκών, με μέγιστο γύρω από την πιο συχνή τιμή μήκους. Για μεγάλες γωνίες δεσμού-δότη, η κατανομή των μηκών εμφανίζει διακριτό μέγιστο και καλά καθορισμένα άκρα, ενώ το εύρος της είναι μικρό. Αντίθετα, όταν συμπεριλαμβάνονται και μικρότερες γωνίες, η κατανομή των μηκών συμπεριλαμβάνει και τις περιπτώσεις αλληλεπιδράσεων με περισσότερους κλάδους (δικλαδισμένων, τρικλαδισμένων, κ.ο.κ. δεσμών). Επομένως, η κατανομή στην τελευταία περίπτωση είναι πιο ευρεία και δε μηδενίζεται για μεγαλύτερες αποστάσεις, αλλά παρουσιάζει ελάχιστο.² Η κλίμακα μήκους των δεσμών υδρογόνου συγκρίνεται με εκείνη για άλλους τύπους διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.3. Διάγραμμα των γωνιών $\text{OH}\cdots\text{O}$ συναρτήσει του μήκους του υδρογονικού δεσμού με δότη το νερό. Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [6].

Για διαφορετικά ζεύγη δότη-δέκτη οι μέσες αποστάσεις τους καθώς και ο βαθμός κατευθυντικότητας διαφέρουν. Ενδεικτικά, όταν ο δέκτης είναι το νερό ($\text{X}-\text{H}\cdots\text{O}_w$) και ο δότης είναι ένα υδροξύλιο και η γωνία μεταξύ τους είναι $> 135^\circ$, η μέση απόσταση $\text{H}\cdots\text{O}_w$ είναι 2.27 Å. Όταν το νερό είναι δότης ($\text{O}_w-\text{H}\cdots\text{Y}$) και δέκτης μια υδροξυλική ομάδα, το μέσο μήκος του δεσμού υδρογόνου είναι 1.71 Å.² Γενικά, όσο πιο ισχυρός (πιο ηλεκτραρνητικός) είναι ένας δότης, X, που συνδέεται ομοιοπολικά με το H, τόσο μικρότερο είναι το μήκος του υδρογονικού δεσμού $\text{H}\cdots\text{Y}$. Η ισχύς του δότη αυξάνεται από τις γειτονικές ομάδες που αφαιρούν ηλεκτρόνια και μειώνεται από τις ομάδες που δίνουν ηλεκτρόνια. Αντίθετα, η ισχύς των δεκτών αυξάνεται από γειτονικές ομάδες που προσφέρουν ηλεκτρόνια και μειώνεται από ομάδες που αφαιρούν ηλεκτρόνια.



Σχήμα 1.4. Σύγκριση της κλίμακας μήκους των δεσμών υδρογόνου με άλλους τύπους διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (ομοιοπολικούς δεσμούς, αλληλεπιδράσεις van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις). Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [7].

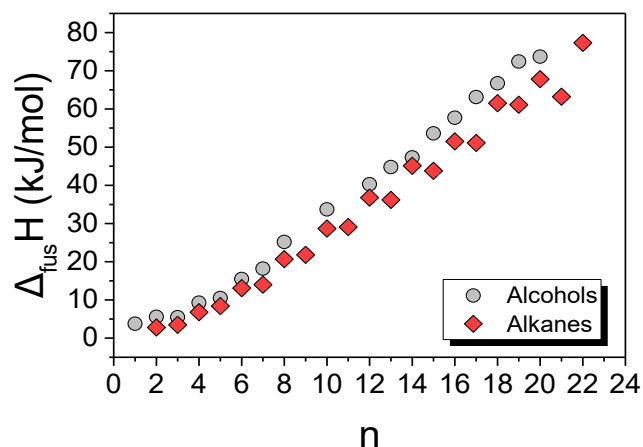
1.3 Αλκοόλες

Οι αλκοόλες είναι οργανικά μόρια που αποτελούνται από αλκυλικές αλυσίδες με ένα ή περισσότερα υδροξύλια, συνδεδεμένα σε άτομα άνθρακα. Ουσιαστικά, προκύπτουν όταν ένα ή περισσότερα υδρογόνα ενός άκυκλου υδρογονάνθρακα αντικατασταθούν με υδροξυλική ομάδα (-OH). Οι αλκοόλες που περιέχουν απλούς δεσμούς άνθρακα ονομάζονται κορεσμένες, ενώ όταν στο μόριο υπάρχει διπλός δεσμός άνθρακα – άνθρακα ονομάζονται ακόρεστες. Ανάλογα με τον αριθμό των υδροξυλίων που περιέχονται στο μόριό τους διακρίνονται σε μονοσθενείς ή μονοϋδρικές, δισθενείς, τρισθενείς κ.ο.κ. (ένα, δύο ή τρία υδροξύλια, αντίστοιχα). Επίσης, ανάλογα με τη θέση του υδροξυλίου στην αλκυλική αλυσίδα, οι αλκοόλες μπορεί να είναι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς, όταν συνδέονται σε άνθρακα ο οποίος έχει δεσμό με ένα, δύο ή τρία άτομα άνθρακα, αντίστοιχα. Οι αλκοόλες που δεν εμφανίζουν διακλαδώσεις (οι αλκυλικές αλυσίδες είναι γραμμικές και το υδροξύλιο συνδέεται στην άκρη της αλυσίδας) ονομάζονται "κανονικές" ή *n*-αλκοόλες. Όταν το υδροξύλιο συνδέεται με άνθρακα σε διαφορετική θέση από τα άκρα της αλυσίδας, η θέση του άνθρακα υποδεικνύεται από τον αριθμό στην αρχή της αλκοόλης, όταν πρόκειται για γραμμική αλυσίδα, ή πριν την κατάληξη "-όλη", όταν το μόριο είναι διακλαδισμένο. Τέλος, αναφορικά με την ικανότητά τους να κρυσταλλώνονται ή όχι, διακρίνονται σε *κρυσταλλικές* και *άμορφες*, αντίστοιχα. Η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει στη μελέτη τόσο των κρυσταλλικών όσο και των άμορφων μονοϋδρικών αλκοολών.

1.4 Κρυσταλλικές μονοϋδρικές αλκοόλες

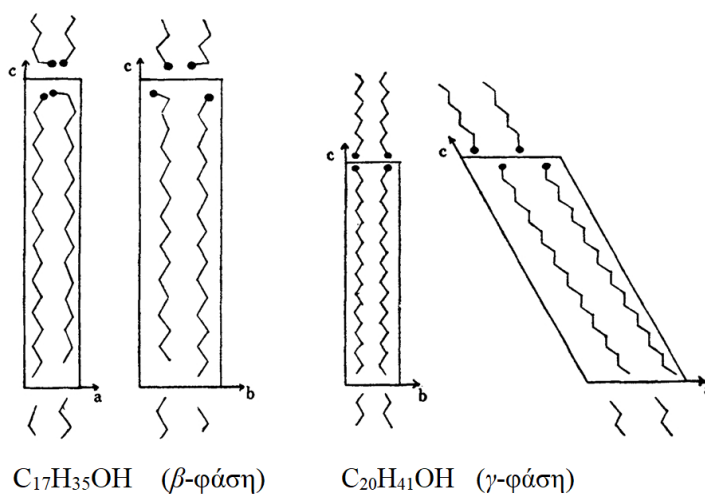
1.4.1 Εισαγωγή – κρυσταλλικές φάσεις μονοϋδρικών αλκοολών

Οι κρυσταλλικές κανονικές (*n*-) αλκοόλες, όπως είναι ευρέως γνωστό, εμφανίζουν *πολυμορφισμό*, δηλαδή μια αλληλουχία κρυσταλλικών φάσεων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία τήξης.⁸⁻¹⁴ Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, έχει αναφερθεί πως η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη, $\Delta_{fus}H$, είναι υψηλή (Σχήμα 1.5), μεγαλύτερη από εκείνη των αντίστοιχων αλκανίων.¹⁵⁻¹⁷ Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επιπρόσθετη συνεισφορά των υδροξυλικών ομάδων που τις καθιστά υποψήφια υλικά για αποθήκευση θερμικής ενέργειας. Ενώ οι κρυσταλλικές φάσεις των αλκοολών έχουν διερευνηθεί εκτενώς από διάφορες ερευνητικές ομάδες, οι διηλεκτρικές ιδιότητές τους δεν έχουν κατανοηθεί επαρκώς.¹⁸⁻²⁰



Σχήμα 1.5. Μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη από τη φάση χαμηλών θερμοκρασιών για τις αλκοόλες (γκρι κύκλοι) και τα αλκάνια (κόκκινοι ρόμβοι) συναρτήσει του αριθμού των ανθράκων, n . Τα δεδομένα προέρχονται από την αναφορά [17].

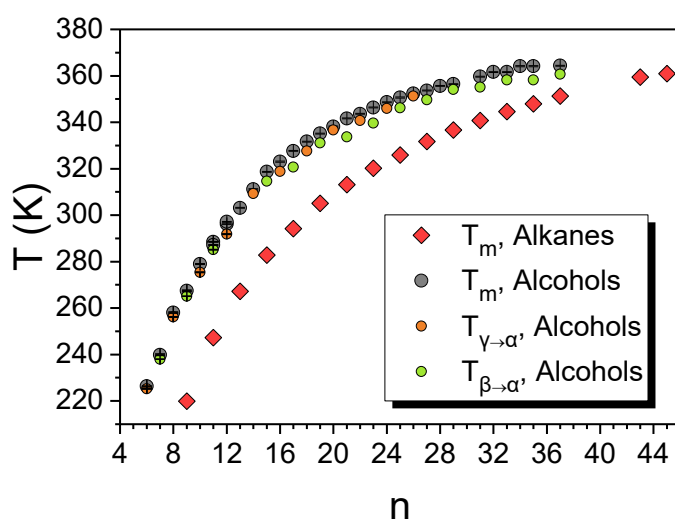
Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί τρεις κρυσταλλικές φάσεις. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, οι αλκοόλες μεγάλου μήκους (με αριθμό ανθράκων, $n \geq 11$) εμφανίζουν δύο κρυσταλλικές φάσεις (φάσεις χαμηλών θερμοκρασιών), β ή γ , ανάλογα με την κλίση του μεγάλου μοριακού άξονα ως προς το κάθετο επίπεδο της φυλλοειδούς δομής (Σχήμα 1.6). Στη γ -φάση (η οποία παρατηρείται συνήθως στις αλκοόλες με άρτιο αριθμό ανθράκων), τα μόρια είναι κεκλιμένα και έχουν εκτεταμένες διαμορφώσεις (*all-trans*) με μια μικρή απόκλιση από την ιδανική τιμή (180°) στους δεσμούς άνθρακα κοντά στο υδροξύλιο. Στη β -φάση (η οποία εμφανίζεται συνήθως στις αλκοόλες με περιττό αριθμό ανθράκων), τα μόρια είναι διατεταγμένα σχεδόν κάθετα στα επίπεδα που σχηματίζονται από τις ομάδες υδροξύλιου και εμφανίζουν διαμορφώσεις που εναλλάσσονται, δηλ. ένα μόριο έχει διαμόρφωση *all-trans*, ενώ το άλλο έχει διαμόρφωση *gauche* κοντά στα άκρα της αλυσίδας (Σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6. Κρυσταλλική δομή των περιττών (αριστερά) και άρτιων αλκοολών (δεξιά). Οι μαύροι κύκλοι υποδεικνύουν τα άτομα οξυγόνου. Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [12].

Κατά τη θέρμανση, η φάση χαμηλών θερμοκρασιών μετασηματίζεται στην α -φάση (φάση υψηλών θερμοκρασιών), η οποία είναι γνωστή ως *rotator* φάση (φάση απόπροσανατολισμού) στα αλκάνια (βλ. ενότητα 1.4.2). Η μοναδιαία κυψελίδα της α -φάσης έχει αναφερθεί πως έχει μονοκλινική¹⁴ ή εξαγωνική^{8-10,12} συμμετρία. Εντός της α -φάσης, τα μόρια εκτελούν αργή περιστροφή ή γυρίζουν γύρω από το μεγάλο άξονα μεταξύ τριών ισοδύναμων προσανατολισμών. Η ανθρακική αλυσίδα είναι διαταραγμένη και τα μόρια εμφανίζουν διαμόρφωση τύπου *gauche* κοντά στο υδροξύλιο (CO *gt*).

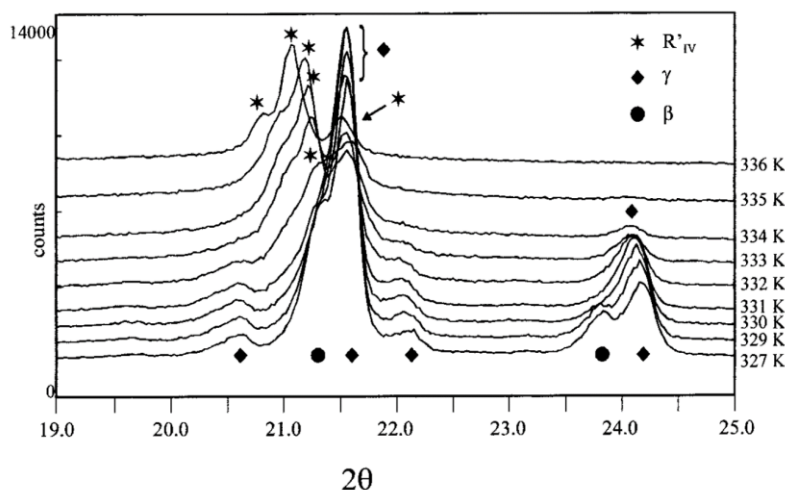
Οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων από τη φάση χαμηλών θερμοκρασιών στην α -φάση εμφανίζουν εναλλαγή για τις περιττές και άρτιες αλκοόλες. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.7, οι θερμοκρασίες μετάβασης από τη γ - στην α -φάση βρίσκονται σε μία νοητή καμπύλη πιο υψηλά από εκείνη της μετάβασης από τη β - στην α -φάση, υποδηλώνοντας τη μεγαλύτερη σταθερότητα της γ -φάσης. Στο ίδιο σχήμα απεικονίζονται για σύγκριση και οι θερμοκρασίες τήξης των αλκανίων. Οι θερμοκρασίες τήξης των αλκοολών είναι υψηλότερες από εκείνες των αλκανίων, λόγω των υδρογονικών δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των μορίων των αλκοολών.



Σχήμα 1.7. Θερμοκρασίες μετάβασης από τη φάση χαμηλών θερμοκρασιών, β - ή γ - στην α -φάση (πράσινοι και πορτοκαλί κύκλοι, αντίστοιχα) και τήξης των αλκοολών (γκρι κύκλοι) συναρτήσει του αριθμού των ανθράκων. Για σύγκριση παρουσιάζονται και οι θερμοκρασίες τήξης των αλκανίων. Οι τιμές προέρχονται από τις αναφορές [12] και [21].

Σε ορισμένες περιπτώσεις, και ανάλογα με τις συνθήκες προετοιμασίας του δείγματος, μερικές φάσεις μπορεί να συνυπάρξουν.^{10,14} Για παράδειγμα, οι Ventola κ.ά.¹⁴ σε μελέτη μιας σειράς αλκοολών έδειξαν ότι η ταχεία ψύξη αλκοολών με άρτιο αριθμό ανθράκων ($n = 18, 20$) από την υγρή φάση, οδήγησε στο σχηματισμό μιας μετασταθούς β -φάσης που συνυπάρχει (σε μικρότερο ποσοστό) με τη γ -φάση και είναι ίδια με τη β -φάση των περιττών αλκοολών. Κατά

τη θέρμανση, η μετασταθής β -φάση, μετασχηματίστηκε στην α -φάση (R'_{IV}) σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τη γ -φάση, υποδεικνύοντας ότι η β -φάση είναι μετασταθής (Σχήμα 1.8). Επίσης, σε παλαιότερη μελέτη της δεκαεξανόλης,¹⁰ αναφέρθηκε ο σχηματισμός τόσο της γ -φάσης όσο και της β -φάσης κατά την κρυστάλλωση από διαλύτες.



Σχήμα 1.8. Καμπύλες περίθλασης ακτίνων X της $C_{20}H_{41}OH$ κατά τη θέρμανση, έπειτα από ταχεία ψύξη. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των διαφορετικών φάσεων, β , γ και α (R'_{IV}) υποδεικνύονται από τα διαφορετικά σύμβολα (κύκλοι, ρόμβοι και αστερίσκοι, αντίστοιχα). Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [14].

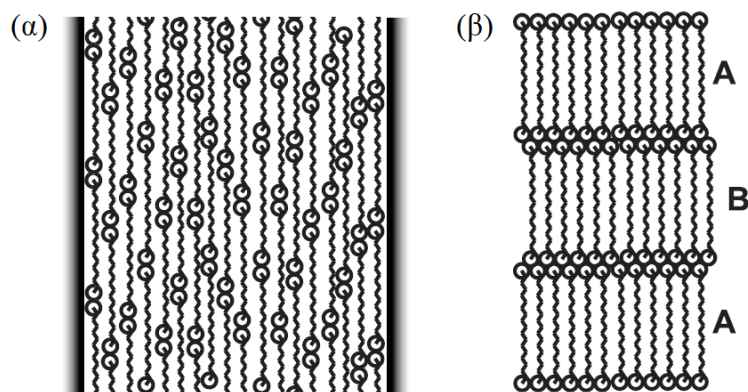
1.4.2 Κρυσταλλικές φάσεις των αλκανίων

Τα κανονικά (n -) αλκάνια εμφανίζουν επίσης μια σειρά μεταβάσεων μεταξύ κρυσταλλικών φάσεων.²¹⁻²⁴ Μεταξύ των πλήρως οργανωμένων κρυσταλλικών φάσεων των αλκανίων και της (ισοτροπικής) υγρής φάσης παρατηρούνται ενδιάμεσες φάσεις, γνωστές ως φάσεις από-προσανατολισμού ("rotator"). Οι rotator φάσεις χαρακτηρίζονται από τάξη ευρείας έκτασης ως προς τη θέση, αλλά στερούνται προσανατολιστικής τάξης.²⁵ Έχουν αναφερθεί πέντε τέτοιες φάσεις, ανάλογα με τη δομή που σχηματίζουν τα μόρια (R_I , R_{II} , R_{III} , R_{IV} , R_V). Στις φάσεις R_I και R_{II} τα μόρια δεν εμφανίζουν κλίση ως προς το επίπεδο που ορίζουν τα άκρα τους και έχουν εξαγωνική συμμετρία με ακολουθία στοίβαξης δύο (bilayer) και τριών (trilayer stacking sequence) στρωμάτων, αντίστοιχα. Στις φάσεις R_{III} και R_{IV} , τα μόρια είναι κεκλιμένα ως προς το επίπεδο που ορίζουν τα άκρα τους και εμφανίζουν τρικλινή και μονοκλινή συμμετρία, αντίστοιχα. Τέλος, η φάση R_V έχει συμμετρία όμοια της R_I , αλλά τα μόρια είναι κεκλιμένα. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, οι rotator φάσεις συγκρίνονται με την α -φάση των κρυσταλλικών αλκοολών.

1.4.3 Επίδραση του περιορισμού στα *n*-αλκάνια

Η κατανόηση των ιδιοτήτων των υγρών κοντά σε στερεές επιφάνειες μπορεί να παρέχει σημαντική πληροφορία και γνώση στη βιολογία (υγρά σε κυτταρικές μεμβράνες) ή σε μια σειρά εφαρμογών (π.χ. σε μπαταρίες και υπερπυκνωτές). Είναι γνωστό πως όταν τα υγρά περιορίζονται στη νανοκλίμακα ορισμένες ιδιότητές τους (π.χ. δυναμικές ή θερμοδυναμικές) διαφέρουν δραστικά από τα υγρά απουσία περιορισμού.²⁶⁻²⁹ Υπό περιορισμό, το ιξώδες αλλάζει^{26,30} και το σημείο τήξης μειώνεται και περιγράφεται από την εξίσωση Gibbs – Thomson. Επίσης, ο περιορισμός μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα των φάσεων αλλάζοντας τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την κρυστάλλωση. Πράγματι, φάσεις που παρατηρούνται απουσία περιορισμού μπορούν να κατασταλούν στη νανοκλίμακα³¹ ή νέες φάσεις μπορούν να σχηματιστούν, ενώ ορισμένες ασταθείς ή μετασταθείς φάσεις μπορούν να σταθεροποιηθούν υπό περιορισμό.³²⁻³⁴

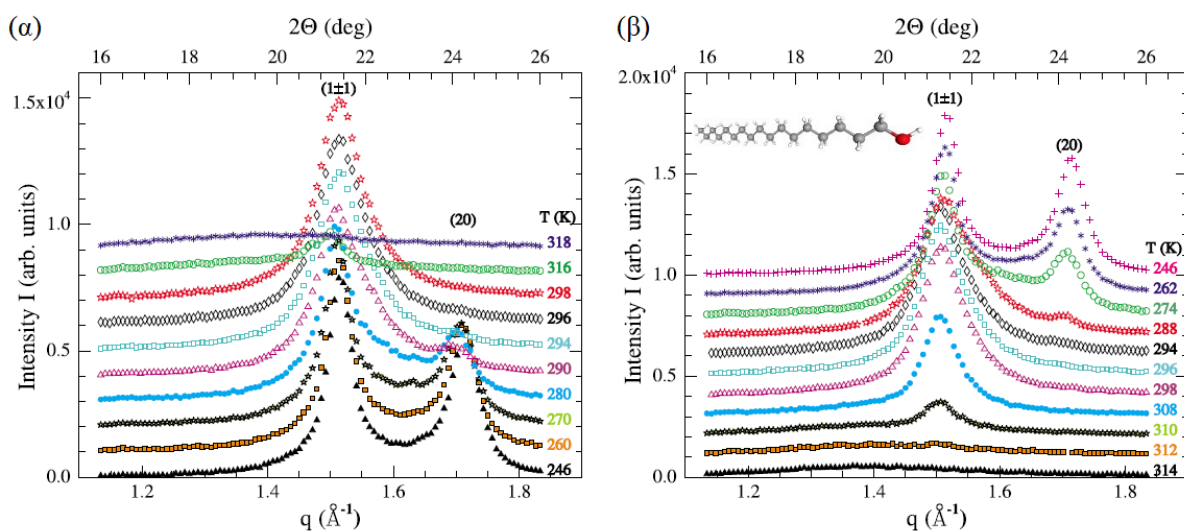
Τα περισσότερα μελετημένα οργανικά υγρά είναι τα κανονικά (*n*-) αλκάνια. Εμφανίζουν ορισμένες διαφορές από τα αλκάνια απουσία περιορισμού ως προς τις κρυσταλλικές φάσεις, τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων (μείωση των θερμοκρασιών υπό περιορισμό) και τη μοριακή οργάνωση.³⁵⁻³⁹ Για παράδειγμα, μελέτη του αλκανίου C₁₉H₄₀ έδειξε ότι ο περιορισμός σε τυχαία συνδεδεμένους πόρους υάλου τύπου Vycor (διαμέτρου ~ 7 nm) καταστρέφει τη φυλλοειδή δομή που σχηματίζεται απουσία περιορισμού (Σχήμα 1.9).³⁵ Επίσης, πέραν των γνωστών κρυσταλλικών φάσεων, C και R_I, του καθαρού αλκανίου, υπό περιορισμό παρατηρήθηκε μία νέα rotator φάση (R_{II}), που χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη προσανατολιστική αταξία, σε θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας τήξης. Επιπλέον, μελέτη μιας σειράς αλκανίων (με αριθμό ανθράκων, *n* = 16, 17, 19, 25) σε παράλληλους και ανεξάρτητους πόρους μεσοπορώδους κρυσταλλικού πυριτίου διαμέτρου 10 nm έδειξε ότι, σε αντίθεση με τον περιορισμό σε πορώδη γυαλιά (porous glasses, π.χ. Vycor glass), η φυλλοειδής δομή των αλκανίων παραμένει ανέπαφη διατηρώντας τη διστρωματική στοίβαξη.³⁶ Για το αλκάνιο με *n* = 16 υπό περιορισμό σχηματίστηκε μία νέα ορθορομβική μεσοφάση (C ή R_I) με τα μόρια κάθετα στα στρωματικά επίπεδα, η οποία δεν έχει παρατηρηθεί απουσία περιορισμού. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (< 270 K) η ορθορομβική φάση μετασχηματίστηκε στην τρικλινή φάση που είναι γνωστή για το αλκάνιο απουσία περιορισμού. Κατά το μετασχηματισμό από την ορθορομβική στην τρικλινή φάση, τα μόρια διατάσσονταν κεκλιμένα ως προς τα στρωματικά επίπεδα, μειώνοντας τη διαστρωματική απόσταση. Η ίδια μεσοφάση παρατηρήθηκε και για *n* = 14.³⁹



Σχήμα 1.9. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης των μορίων του *n*-αλκανίου $C_{19}H_{40}$ σε νανοπόρο (α) και της φυλλοειδούς δομής των κρυσταλλικών φάσεων C και R_1 απουσία περιορισμού, με σχήμα στοίβαξης AB (β). Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [35].

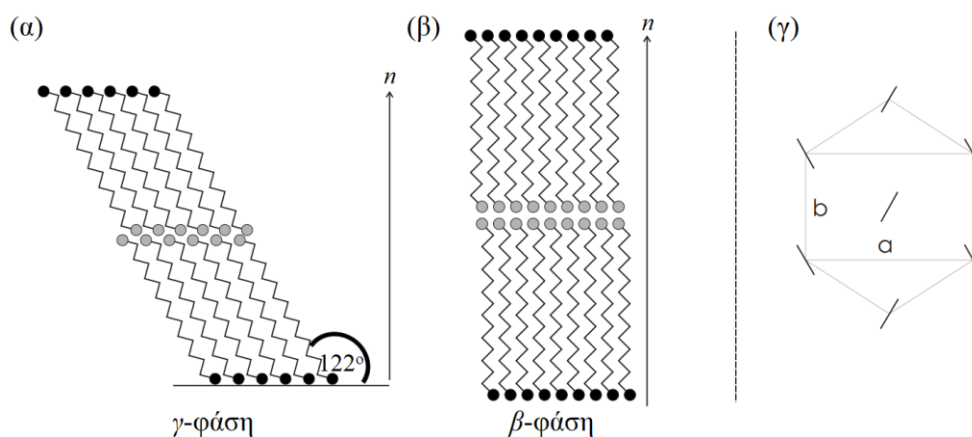
1.4.4 Προηγούμενες μελέτες κρυσταλλικών αλκοολών υπό περιορισμό

Σε αντίθεση με τα *n*-αλκάνια,³⁵⁻³⁸ οι κρυσταλλικές φάσεις των αλκοολών υπό περιορισμό δεν έχουν διερευνηθεί επαρκώς.^{40,41} Οι Henschel κ.ά. μελέτησαν μια σειρά κρυσταλλικών αλκοολών μεσαίου μεγέθους ($n = 16, 17, 19$) σε πόρους μεσοπορώδους πυριτίου με διαμέτρους 10 nm και 15 nm με περίθλαση ακτίνων X.⁴⁰ Για $n = 17$, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X κατά τη θέρμανση και την ψύξη απεικονίζονται στο Σχήμα 1.10. Οι θερμοκρασίες στις οποίες εμφανίστηκε μία κορυφή αντιστοιχούν στη rotator φάση της αλκοόλης, *R*. Η μοναδική κορυφή της φάσης *R* αντιστοιχεί σε επίπεδο εξαγωνικό πλέγμα, το οποίο είναι γνωστό από τη rotator φάση R_{II} . Το γεγονός ότι η κορυφή είναι ασύμμετρη μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη άλλων μεσοφάσεων, όπως οι R_{IV} και R_V των αλκανίων και ανάλογων φάσεων των αλκοολών απουσία περιορισμού. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η φάση *R* μετασχηματίστηκε στη φάση χαμηλών θερμοκρασιών, C, η οποία υποδεικνύεται από τις δύο κορυφές στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X. Η φάση χαμηλών θερμοκρασιών χαρακτηρίζεται από επίπεδες πλεγματικές σταθερές *a* και *b* οι οποίες είναι ίδιες με εκείνες της ορθορομβικής φάσης C των αλκανίων και είναι στενά συνδεδεμένη με τη β-φάση των περιττών αλκοολών. Όπως προκύπτει από τις επίπεδες πλεγματικές σταθερές, τα μόρια δεν είναι επιτρεπτό να εμφανίζουν κλίση ως προς τα διαστρωματικά επίπεδα της τάξης των 30° , η οποία έχει παρατηρηθεί στα αλκάνια και τις αλκοόλες με άρτιο αριθμό ανθράκων. Η κλίση των μορίων δεν παρατηρήθηκε υπό περιορισμό, όχι μόνο για τις περιττές αλκοόλες αλλά και για τη δεκαεξανόλη. Επομένως, τα μόρια μέσα στους πόρους διατάσσονταν κάθετα στα διαστρωματικά επίπεδα αλλά και στον άξονα των πόρων.



Σχήμα 1.10. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της αλκοόλης με αριθμό ανθράκων $n = 17$ κατά τη θέρμανση (α) και την ψύξη (β). Το διάνυσμα σκέδασης ($\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$) είναι παράλληλο με τον άξονα των πόρων. Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [40]. Η χημική δομή του μορίου παρουσιάζεται ως ένθετο.⁴²

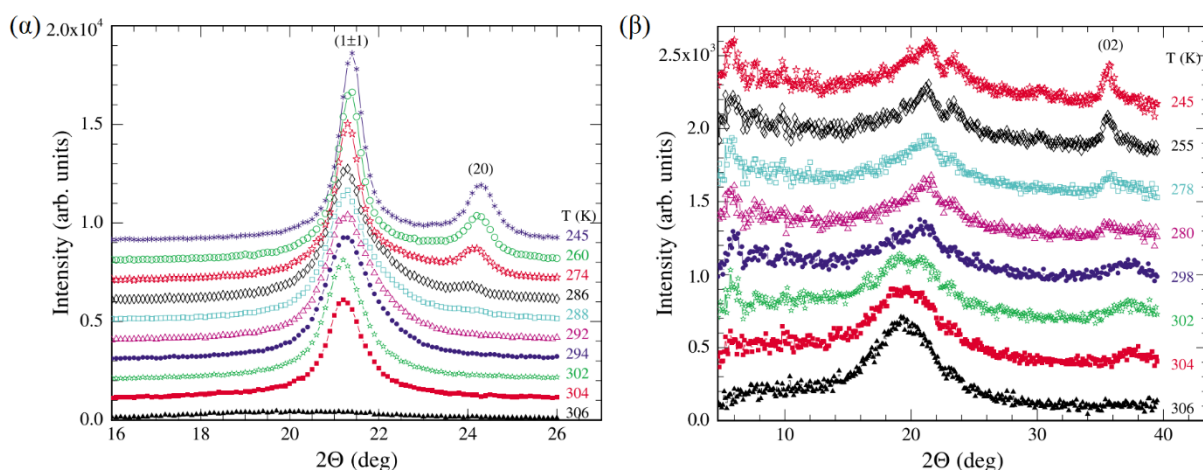
Η ίδια ερευνητική ομάδα μελέτησε τις φάσεις και τη μοριακή δυναμική της n -δεκαεξανόλης απουσία περιορισμού αλλά και σε πόρους μεσοπορώδους πυριτίου διαμέτρου 8 nm, με περίθλαση ακτίνων X και φασματοσκοπία υπερύθρου, αντίστοιχα.⁴¹ Για την n -δεκαεξανόλη απουσία περιορισμού, η φάση χαμηλών θερμοκρασιών είναι η β -φάση⁴³ ή η γ -φάση,^{10,44} οι οποίες διαφέρουν ως προς την κλίση των μορίων σε σχέση με το επίπεδο που ορίζουν τα άκρα τους (Σχήμα 1.11). Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.4.1, σε ορισμένες περιπτώσεις, ανάλογα με τις συνθήκες κρυστάλλωσης του δείγματος, οι φάσεις χαμηλών θερμοκρασιών β και γ μπορεί να συνυπάρξουν,^{10,14} γεγονός που επιβεβαιώθηκε και στη συγκεκριμένη μελέτη από τις μετρήσεις απορρόφησης υπερύθρου.



Σχήμα 1.11. Σχηματική απεικόνιση του προσανατολισμού των μορίων της n -δεκαεξανόλης ως προς τη διεύθυνση (n) που είναι κάθετη στο επίπεδο που σχηματίζουν τα άκρα τους στη μονοκλινή γ -φάση (α) και στην ορθορομβική β -φάση (β). (γ) Η προβολή των μορίων στο επίπεδο a - b .

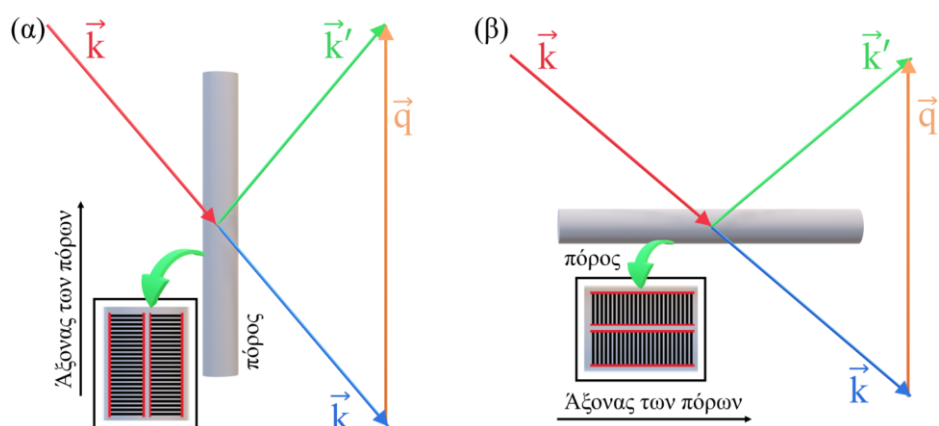
Κατά τη θέρμανση, η φάση χαμηλών θερμοκρασιών (μίγμα των φάσεων β και γ) απουσία περιορισμού μετασχηματίστηκε στη rotator φάση, R_{II} , στην οποία τα μόρια είναι κάθετα προς τα επίπεδα που ορίζουν τα άκρα τους (κατά μήκος της διεύθυνσης της πλεγματικής σταθεράς c), και σε δισδιάστατο επίπεδο εμφανίζουν εξαγωνική συμμετρία (Σχήμα 1.11γ). Περαιτέρω θέρμανση οδήγησε στην υγρή φάση.

Οι φάσεις της n -δεκαεξανόλης υπό περιορισμό μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ κατά την ψύξη (Σχήμα 1.12). Η εμφάνιση μιας ευρείας κορυφής όταν το διάνυσμα σκέδασης ήταν παράλληλο με τον άξονα των πόρων (Σχήμα 1.12α, Σχήμα 1.13α) υποδήλωσε την κρυστάλλωση της n -δεκαεξανόλης. Η θέση της κορυφής (γωνία $2\theta \sim 21^\circ$) συμφωνεί με την ανάκλαση του εξαγωνικού επιπέδου της φάσης R_{II} . Με περαιτέρω ψύξη, εμφανίστηκε μια δεύτερη κορυφή σε γωνία $2\theta \sim 24^\circ$, υποδεικνύοντας την παραμόρφωση του εξαγωνικού πλέγματος. Όταν το διάνυσμα σκέδασης ήταν κάθετο στον άξονα των πόρων (Σχήμα 1.12β, Σχήμα 1.13β), εμφανίστηκαν ασθενείς ανακλάσεις, χαρακτηριστικές της στοιβαξης των μορίων σε δύο στρώματα (Σχήμα 1.11α,β) και πολύ ασθενείς ανακλάσεις εντός του επιπέδου.



Σχήμα 1.12. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ της n -δεκαεξανόλης υπό περιορισμό κατά την ψύξη, με το διάνυσμα σκέδασης παράλληλα (α) και κάθετα (β) στον άξονα των πόρων. Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [41].

Επομένως, η φάση χαμηλών θερμοκρασιών της n -δεκαεξανόλης υπό περιορισμό ήταν η β -φάση, με τη διεύθυνση της διστρωματικής στοιβαξης κατά μήκος της πλεγματικής σταθεράς c και κατά συνέπεια ο μεγάλος άξονας των μορίων ήταν κάθετος στον άξονα των πόρων (ένθετα στο Σχήμα 1.13). Η κρυστάλλωση στη β -φάση επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις απορρόφησης υπερύθρου. Επίσης, η μελέτη έδειξε ότι ο περιορισμός της n -δεκαεξανόλης σταθεροποίησε τη rotator φάση, όπως έχει παρατηρηθεί και για ορισμένες ασταθείς ή μετασταθείς φάσεις σε άλλα συστήματα.³²⁻³⁴



Σχήμα 1.13. Σχηματική αναπαράσταση του διανύσματος σκέδασης παράλληλα (α) και κάθετα (β) στον άξονα των πόρων. Στα ένθετα απεικονίζεται η διάταξη των μορίων εντός των πόρων.

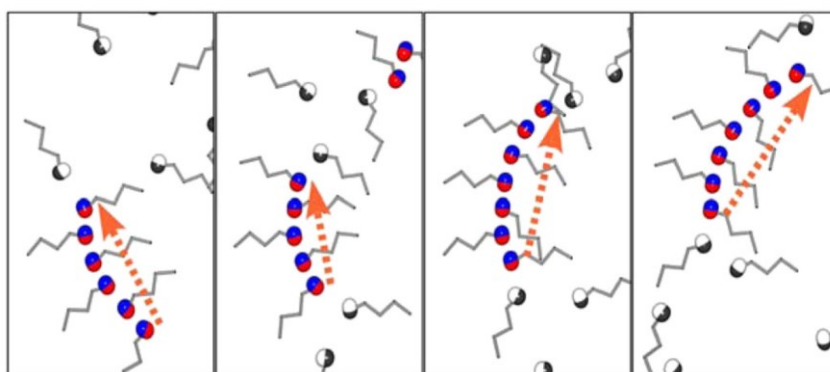
1.5 Άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες

1.5.1 Εισαγωγή – μηχανισμός "Debye"

Οι άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες⁴⁵ είναι το απλούστερο σύστημα υδρογονικών δεσμών που μπορούν εύκολα να υποψυχθούν (σε αντίθεση με το νερό,⁴⁶ το οποίο κρυσταλλώνεται στη θερμοκρασία της ομοιογενούς πυρηνογένεσης, $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$, και των μεγαλύτερων αλυσίδων κανονικών αλκοολών⁸⁻¹⁴). Για πολλές δεκαετίες, οι διηλεκτρικές ιδιότητες των αλκοολών έχουν εγείρει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Ο λόγος είναι το γεγονός ότι εκτός από το δευτερεύοντα μηχανισμό (β -μηχανισμός Johari – Goldstein⁴⁷) και τον κύριο μηχανισμό (α -μηχανισμός που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου) χαλάρωσης, γνωστοί για τα υγρά που μεταβαίνουν σε ύαλο, εμφανίζεται και ένας πιο αργός μηχανισμός, γνωστός ως "Debye".⁴⁸⁻⁵⁰ Η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού Debye εξαρτάται σημαντικά από την αρχιτεκτονική των μορίων των αλκοολών, όπως θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω. Η προέλευση του μηχανισμού Debye έχει συζητηθεί ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες.⁵¹⁻⁷⁸ Αρχικά, οι Hassion και Cole σε διηλεκτρικές μελέτες ορισμένων αλκοολών^{49,50} συσχέτισαν το μηχανισμό Debye με τους υδρογονικούς δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων. Σήμερα, επικρατεί η άποψη ότι ο μηχανισμός Debye αντικατοπτρίζει τη χαλάρωση υπερμοριακών δομών που σχηματίζονται λόγω υδρογονικών δεσμών (ΥΔ).

Οι Gainaru κ.ά.,⁵¹ για την εξήγηση της προέλευσης του μηχανισμού Debye και της συμπεριφοράς των συστημάτων υδρογονικών δεσμών, πρότειναν το μοντέλο της μεταβατικής αλυσίδας (transient chain model, TCM). Το TCM βασίστηκε σε πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance, NMR) και αποτέλεσε μέχρι πρότινος το επικρατέστερο μοντέλο για την περιγραφή του μηχανισμού Debye. Σύμφωνα με το μοντέλο, τα μόρια των αλκοολών σχηματίζουν μια υπερμοριακή αλυσίδα, η κίνηση των οποίων

περιγράφεται στο Σχήμα 1.14. Η αλληλουχία των στιγμιότυπων του Σχήματος 1.14 "οπτικοποιεί" τη δυναμική της "μεταβατικής" αλυσίδας. Αυτή είναι αποτέλεσμα της αποσύνδεσης (ή σύνδεσης) ενός μορίου στο ένα άκρο της και της σύνδεσης (ή αποσύνδεσης) ενός μορίου στο άλλο άκρο της. Κατά αυτό τον τρόπο, η συνολική διπολική ροπή της υπερμοριακής αλυσίδας μεταβάλλεται και οι υπερμοριακές αλυσίδες θυμίζουν πολυμερή τύπου-A (στα οποία οι διπολικές ροπές ευθυγραμμίζονται παράλληλα προς την κύρια αλυσίδα και η συνολική διπολική ροπή είναι παράλληλη με το διάνυσμα που συνδέει τα άκρα της αλυσίδας). Η χαλάρωση της συνολικής διπολικής ροπής (δηλ. του διανύσματος από-άκρο-σε-άκρο) της μεταβατικής αλυσίδας συνδέεται με το χρόνο χαλάρωσης του μηχανισμού Debye, τ_D .

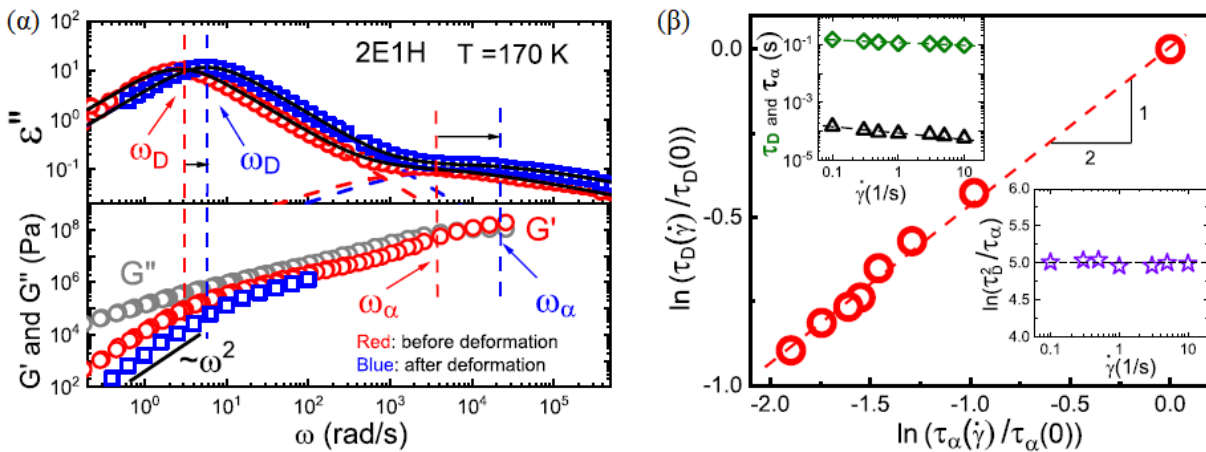


Σχήμα 1.14. Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου της μεταβατικής αλυσίδας. Οι ομάδες OH που σχηματίζουν υδρογονικούς δεσμούς υποδεικνύονται με χρώμα (μπλε-κόκκινο). Η αλληλουχία των εικόνων οπτικοποιεί τη σύνδεση (και την αποσύνδεση) των μορίων στην (και από την) υπερμοριακή αλυσίδα. Τα στικτά βέλη υποδηλώνουν το διάνυσμα από-άκρο-σε-άκρο της μεταβατικής αλυσίδας. Ο επαναπροσανατολισμός του διανύσματος αντιστοιχεί στο μηχανισμό Debye, με χρόνο χαλάρωσης τ_D , πολύ μεγαλύτερο από το χρόνο κίνησης των μορίων.⁵¹

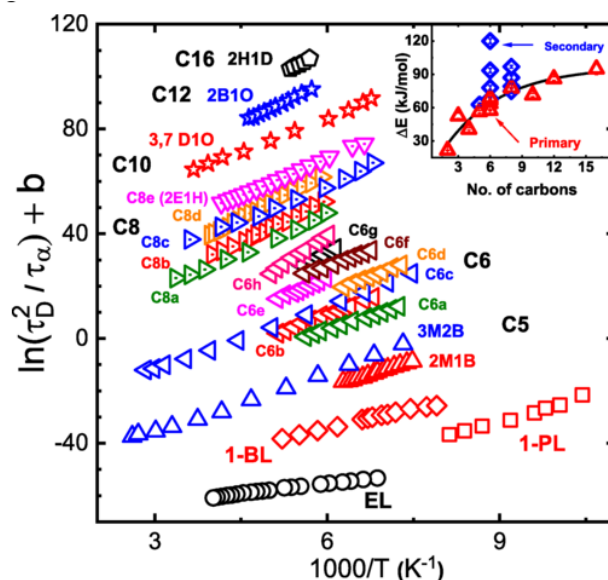
Χρησιμοποιώντας το μοντέλο της μεταβατικής αλυσίδας, ο Gainaru και οι συνεργάτες του, μπόρεσαν να εκτιμήσουν το μήκος των υπερμοριακών αλυσίδων, δηλαδή τον αριθμό των μορίων των αλκοολών που απαρτίζουν την υπερμοριακή δομή. Θεωρώντας ότι τα "ελεύθερα" μόρια κινούνται προς και από τα άκρα της αλυσίδας σε χρόνο $\sim \tau_\alpha$, ο χρόνος παραμονής ενός μορίου στη μεταβατική αλυσίδα αποτελούμενη από N μόρια θα είναι της τάξης του $\tau_{OH} \approx N\tau_\alpha$. Επίσης, λαμβάνοντας υπ' όψιν την αναλογία με τα πολυμερή, η διπολική ροπή των μονοϋδρικών αλκοολών (τυπικά 1.7 D^{79}) μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες: μία κατά μήκος της αλυσίδας (μ_{\parallel}) και μία κάθετα σε αυτή (μ_{\perp}). Συσχετίζοντας τον α -μηχανισμό με την "τμηματική" κίνηση των πολυμερών και χρησιμοποιώντας τις διηλεκτρικές εντάσεις των μηχανισμών α και Debye, ο αριθμός των μορίων που συμμετέχουν στις υπερμοριακές δομές,

N , μπορεί να υπολογισθεί και από τη σχέση $\Delta\varepsilon_D/\Delta\varepsilon_\alpha = (\mu_{\alpha\text{πό-}\acute{\alpha}\text{κρο-}\sigma\epsilon\text{-}\acute{\alpha}\text{κρο}}/\mu_\perp)^2/N \approx 4N$. Για την n -βουτανόλη ο αριθμός N που υπολογίστηκε από το λόγο $\Delta\varepsilon_D/\Delta\varepsilon_\alpha$ βρέθηκε σε καλή συμφωνία με το αποτέλεσμα που προέκυψε από το λόγο τ_{OH}/τ_α (7 – 8 και 5 – 10, αντίστοιχα).

Πρόσφατα, η ισχύς του μέχρι πρότινος επικρατέστερου μοντέλου για την περιγραφή του μηχανισμού Debye, της μεταβατικής αλυσίδας, αμφισβητήθηκε. Οι Patil κ.ά.⁸⁰ μελέτησαν τη δυναμική αλκοολών με διαφορετική αρχιτεκτονική και διαφορετικά μοριακά βάρη, με πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας υπό ταυτόχρονη διάτμηση. Τα πειράματα έδειξαν μείωση των χρόνων χαλάρωσης των μηχανισμών α και Debye με την εφαρμογή διάτμησης (Σχήμα 1.15). Παράλληλα, απέδειξαν τη σχέση $\tau_D^2 \sim \tau_\alpha$, ανεξάρτητα από το μέγεθος και την αρχιτεκτονική των αλκοολών (Σχήμα 1.16) και από το ρυθμό διάτμησης (Σχήμα 1.15β).



Σχήμα 1.15. (α) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών (πάνω) και μέτρο διάτμησης (κάτω) της 2-αιθυλο-1-εξανόλης πριν (κόκκινοι κύκλοι) και μετά (μπλε τετράγωνα) τη διάτμηση. Τα γκρι σύμβολα αντιστοιχούν στο φανταστικό μέρος του μιγαδικού μέτρου διάτμησης. (β) Μετατόπιση των χρόνων χαλάρωσης του μηχανισμού Debye, $\ln[\tau_D(\dot{\gamma})/\tau_D(0)]$, συναρτήσει της μετατόπισης των χρόνων χαλάρωσης του α -μηχανισμού, $\ln[\tau_\alpha(\dot{\gamma})/\tau_\alpha(0)]$. Το πάνω ένθετο παρουσιάζει τις τιμές των $\tau_D(\dot{\gamma})$ και $\tau_\alpha(\dot{\gamma})$. Το κάτω ένθετο απεικονίζει το $\ln(\tau_D^2/\tau_\alpha)$ συναρτήσει του $\dot{\gamma}$. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι βοηθητικές για το μάτι, εκτός από εκείνη στο κάτω ένθετο, η οποία αντιστοιχεί στο $\ln(\tau_D^2/\tau_\alpha)$ απουσία διάτμησης. Από την αναφορά [80].



Σχήμα 1.16. Διαγράμματα $\ln(\tau_D^2/\tau_\alpha) + b$ συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τη 2-αιθυλο-1-εξανόλη και άλλες μονοϋδρικές αλκοόλες. Ο κατακόρυφος άξονας έχει μετατοπισθεί κατά b . Από την αναφορά [80].

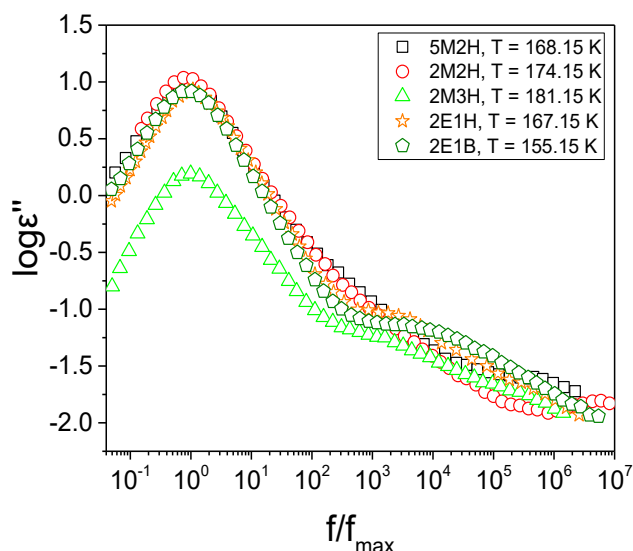
Η μείωση των τ_D και τ_α , σύμφωνα με το TCM, θα μπορούσε να εξηγηθεί με τη μείωση του μήκους της υπερμοριακής αλυσίδας, γεγονός που θα οδηγούσε σε μείωση της διηλεκτρικής έντασης του μηχανισμού Debye. Ωστόσο, στα συνδυαστικά πειράματα παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης του μηχανισμού Debye με τη διάτμηση. Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, οι ερευνητές συσχέτισαν τις αλκοόλες με "ζωντανά" πολυμερή απουσία εμπλοκών. Η προέλευση του μηχανισμού Debye αποδόθηκε στον επαναπροσανατολισμό *υπό-αλυσίδων* των υπερμοριακών δομών αντί της συνολικής διπολικής ροπής της υπερμοριακής αλυσίδας.

Ο μηχανισμός Debye έχει παρατηρηθεί σε διηλεκτρικές,^{51-54,56,57,59-66,69-71} καθώς επίσης και σε μηχανικές μετρήσεις μονοϋδρικών αλκοολών.^{64,67,68} Επίσης, χαρακτηριστικά αυτού του μηχανισμού έχουν ανιχνευτεί και σε πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) χαλάρωσης σπιν-πλέγματος (spin-lattice relaxation),^{51,69,70} σκέδασης νετρονίων (neutron scattering),⁶¹ κοντινού υπερόθρου (near infrared),^{54,61,70} ακόμη και σε καμπύλες περίθλασης ακτίνων X ως μια κορυφή σε μικρές γωνίες στον στατικό παράγοντα δομής.^{58,71} Στην τελευταία περίπτωση, η "προ-κορυφή" αποδόθηκε σε συσχετίσεις μεταξύ ομάδων "κεφαλής" και "ουράς". Επιπλέον, προσομοιώσεις συστημάτων αλκοολών έχουν δείξει πληθώρα δομών αυτό-οργάνωσης: από γραμμικές και διακλαδισμένες αλυσίδες μέχρι κυκλικές δομές κ.λπ.⁵⁸ Θα πρέπει να αναφερθούν όμως και πειράματα στα οποία ο μηχανισμός Debye απουσιάζει, για παράδειγμα σε πειράματα θερμιδομετρίας⁵⁵ και δυναμικής σκέδασης φωτός της 1-προπανόλης.^{53,56,66}

Η δυναμική συμπεριφορά των αλκοολών και κατ' επέκταση των συστημάτων που σχηματίζουν δίκτυο υδρογονικών δεσμών επηρεάζεται σημαντικά από τη μοριακή αρχιτεκτονική (ενότητα 1.5.2). Συγκεκριμένα, ιδιαίτερα καθοριστική είναι η ακριβής θέση του υδροξυλίου στο μόριο. Ωστόσο, η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού Debye εξαρτάται επίσης και από τη θέση μεθυλικών ομάδων. Μία επίσης σημαντική παράμετρος για τη μελέτη των άμορφων αλκοολών είναι και η εφαρμογή εξωτερικής πίεσης. Όπως περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 1.5.3, οι διηλεκτρικές ιδιότητες των μηχανισμών χαλάρωσης επηρεάζονται ισχυρά από την πίεση. Τέλος, στην ενότητα 1.5.4 περιγράφεται πώς επιδρά ο περιορισμός σε συστήματα άμορφων αλκοολών και πώς μεταβάλλεται η δυναμική τους.

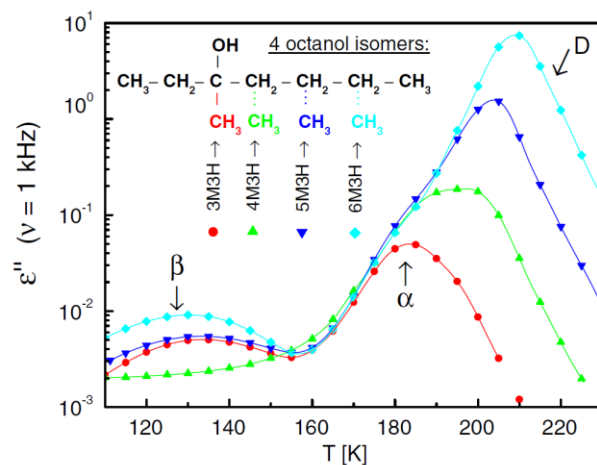
1.5.2 Επίδραση της μοριακής αρχιτεκτονικής στη δυναμική μονοϋδρικών αλκοολών

Η μοριακή αρχιτεκτονική επιδρά σημαντικά στο σχηματισμό των υπερμοριακών δομών λόγω υδρογονικών δεσμών και κατ' επέκταση στη διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού "Debye". Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ιδιαίτερη σημασία έχει η θέση του υδροξυλίου στο μόριο της αλκοόλης. Όταν η ομάδα OH βρίσκεται στην άκρη της αλκυλικής αλυσίδας, σχηματίζονται υπερμοριακές δομές λόγω υδρογονικών δεσμών που μοιάζουν με γραμμικές αλυσίδες, οι οποίες οδηγούν στην εμφάνιση ενός έντονου μηχανισμού Debye. Από την άλλη πλευρά, όταν το υδροξύλιο βρίσκεται σε κάποια μη τερματική θέση στο μόριο, σχηματίζονται υπερμοριακές δομές που θυμίζουν δακτυλίους ή μικκύλια. Στην προκειμένη περίπτωση η ένταση του μηχανισμού Debye είναι μειωμένη· μπορεί να είναι συγκρίσιμη ή ακόμη και μικρότερη από την ένταση του α -μηχανισμού.⁷⁴ Οι Wikarek κ.ά.⁶⁰ μελέτησαν μια σειρά μονοϋδρικών αλκοολών με διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική. Συγκεκριμένα, εξέτασαν αλκοόλες με παρόμοια χημική δομή συναρτήσεως του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας (2-αιθυλο-1-βουτανόλη και 2-αιθυλο-1-εξανόλη), καθώς και αλκοόλες που φέρουν τον ίδιο αριθμό ανθράκων μεταβάλλοντας τη θέση του υδροξυλίου (2-μεθυλο-2-εξανόλη και 2-μεθυλο-3-εξανόλη), συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με προηγούμενη μελέτη της 5-μεθυλο-2-εξανόλης.⁸¹ Οι διηλεκτρικές καμπύλες τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.17, κανονικοποιημένες ως προς τη συχνότητα του μεγίστου του μηχανισμού Debye. Είναι εμφανές ότι ο μηχανισμός Debye δεν επηρεάζεται από το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας (εν αντιθέσει με τον α -μηχανισμό), παρά μόνο από τη θέση του υδροξυλίου.

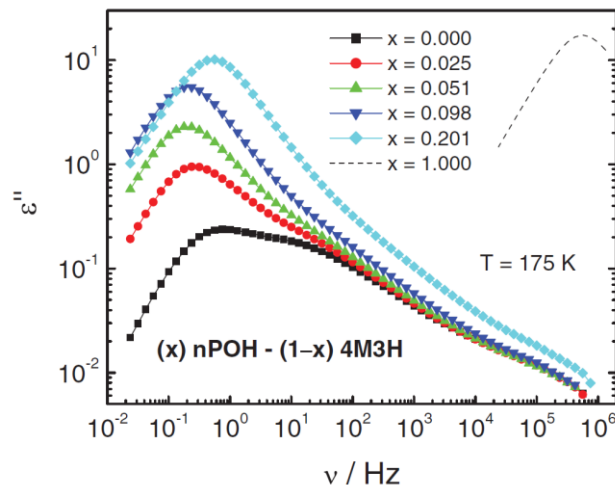


Σχήμα 1.17. Διηλεκτρικές καμπύλες απωλειών των αλκοολών 5-μεθυλο-2-εξανόλης (5M2H), 2-μεθυλο-2-εξανόλης (2M2H), 2-μεθυλο-3-εξανόλης (2M3H), 2-αιθυλο-1-εξανόλης (2E1H) και 2-αιθυλο-1-βουτανόλης (2E1B), με διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική σε διαφορετικές θερμοκρασίες, κανονικοποιημένες ως προς τη συχνότητα του μεγίστου του μηχανισμού Debye. Τα δεδομένα ψηφιοποιήθηκαν από την αναφορά [60].

Εκτός από τη θέση του υδροξυλίου, σημαντική επίδραση έχει και η παρουσία ομάδων στο μόριο της αλκοόλης οι οποίες δύνανται να παρεμποδίσουν στερεοχημικά τη δημιουργία υδρογονικών δεσμών. Για παράδειγμα, οι Richert κ.ά. μελέτησαν μια σειρά ισομερών αλκοολών με οκτώ άνθρακες, στις οποίες το υδροξύλιο βρισκόταν μακριά από τα άκρα του μορίου, μεταβάλλοντας τη θέση μιας μεθυλικής ομάδας (*j*-μεθυλο-3-επτανόλη, με *j* = 3, 4, 5 και 6), καθώς και μίγματα 4-μεθυλο-3-επτανόλης με 1-προπανόλη.^{63,65} Στο Σχήμα 1.18 απεικονίζονται οι διηλεκτρικές απώλειες των ισομερών οκτανολών συναρτήσει της θερμοκρασίας, για συχνότητα ηλεκτρικού πεδίου 1 kHz. Είναι εμφανές ότι η θέση της μεθυλικής ομάδας επέδρασε σημαντικά στη διηλεκτρική ένταση και τη χαρακτηριστική συχνότητα χαλάρωσης του μηχανισμού Debye, ενώ η δυναμική των μηχανισμών *α* και *β* παρέμεινε ουσιαστικά αμετάβλητη. Ακραία περίπτωση αποτέλεσε η 3-μεθυλο-3-επτανόλη, όπου ο μηχανισμός Debye απουσίασε λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης του υδροξυλίου. Εκτός από την επίδραση της θέσης της μεθυλομάδας στη διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού Debye, παρόμοια αποτελέσματα επέφεραν μίγματα αλκοολών με διαφορετική αρχιτεκτονική. Η προσθήκη 1-προπανόλης στην 4-μεθυλο-3-επτανόλη βρέθηκε να μειώνει τη στερική παρεμπόδιση των υδροξυλίων. Η αύξηση του ποσοστού της 1-προπανόλης (Σχήμα 1.19) είχε ως συνέπεια το μετασχηματισμό περισσότερων κυκλικών υπερμοριακών δομών σε γραμμικές αλυσίδες και, ως εκ τούτου, την αύξηση της έντασης του μηχανισμού Debye.



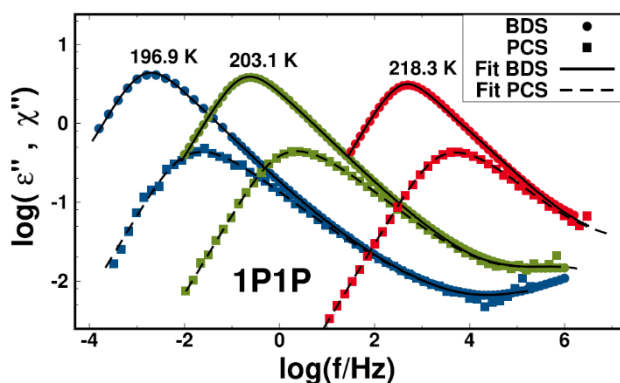
Σχήμα 1.18. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών τεσσάρων ισομερών οκτανολών, 3-μεθυλο-3-επτανόλη (3M3H), 4-μεθυλο-3-επτανόλη (4M3H), 5-μεθυλο-3-επτανόλη (5M3H) και 6-μεθυλο-3-επτανόλη (6M3H) συναρτήσεως της θερμοκρασίας για συχνότητα ηλεκτρικού πεδίου 1 kHz. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [63].



Σχήμα 1.19. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών του μίγματος 1-προπανόλης (nPOH) με 4-μεθυλο-3-επτανόλη (4M3H) σε θερμοκρασία $T = 175$ K, για διαφορετικές συστάσεις. Το x υποδεικνύει το γραμμομοριακό κλάσμα της 1-προπανόλης.⁶⁵ Η διακεκομμένη καμπύλη για την καθαρή 1-προπανόλη προέρχεται από την αναφορά [52].

Προηγούμενες μελέτες μιας σειράς φαινυλο-προπανολών έδειξαν ότι υπάρχει συσχέτιση της θέσης της φαινυλομάδας με τον τρόπο που τα μόρια σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Αρχικά επικράτησε η άποψη ότι η φαινυλομάδα καταστέλλει τη δημιουργία υδρογονικών δεσμών όταν βρίσκεται κοντά στο υδροξύλιο και ο μηχανισμός Debye απουσιάζει.^{82,83} Σε πρόσφατη μελέτη των Böhrer κ.ά. εξετάστηκε ο παράγοντας Kirkwood, g_K , για τη σειρά j -φαινυλο-1-προπανόλης με $j = 1, 2, 3$.⁵⁶ Καθώς το φαινύλιο προσέγγισε τη θέση του υδροξυλίου, ο παράγοντας g_K βρέθηκε να μειώνεται, υποδηλώνοντας ισχυρότερη καταστολή των γραμμικών αλυσίδων λόγω υδρογονικών δεσμών. Στην περίπτωση της 1-φαινυλο-1-

προπανόλης ο παράγοντας g_K έλαβε τη μικρότερη τιμή (~ 2) και με αύξηση της θερμοκρασίας προσέγγισε τη μονάδα. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στη συνύπαρξη και την ισορροπία γραμμικών και κυκλικών υπερδομών λόγω υδρογονικών δεσμών. Στην τελευταία μελέτη, ο συνδυασμός διηλεκτρικών μετρήσεων και δυναμικής σκέδασης φωτός (όπου δεν παρατηρείται ο μηχανισμός Debye) βοήθησε στο διαχωρισμό των μηχανισμών Debye και α (Σχήμα 1.20), ενώ στις προηγούμενες μελέτες ο μηχανισμός Debye αποδόθηκε εσφαλμένα στον κυρίαρχο α -μηχανισμό.



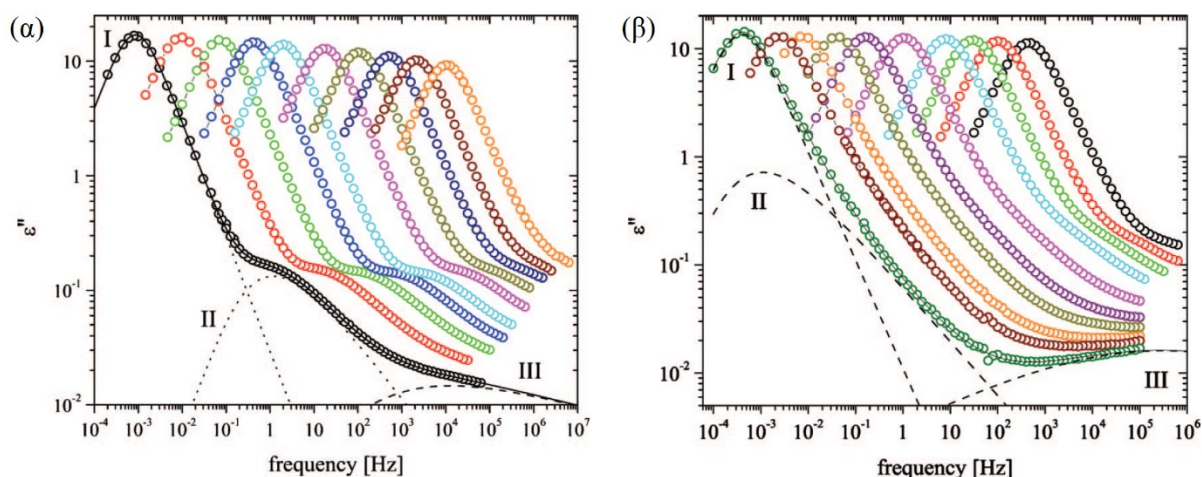
Σχήμα 1.20. Γενικευμένες επιδεκτικότητες μετρημένες μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (κύκλοι) και δυναμικής σκέδασης φωτός (τετράγωνα) για την 1-φαινυλο-1-προπανόλη. Από την αναφορά [56].

1.5.3 Επίδραση της πίεσης στη δυναμική μονοϋδρικών αλκοολών

Στην ενότητα 1.5.1 αναφέρθηκε ότι η πίεση μπορεί να επηρεάσει τις διηλεκτρικές ιδιότητες των υδρογονικών δεσμών και κατ' επέκταση το μηχανισμό τύπου Debye. Η πίεση οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας και, επομένως, μειώνει τις van der Waals αποστάσεις. Αυτό έχει ως συνέπεια την καταστροφή δεσμών υδρογόνου. Διηλεκτρικές μελέτες μονοϋδρικών αλκοολών υπό πίεση ^{60,72-74} έδειξαν σημαντικές μεταβολές τόσο στην ένταση όσο και στο χρόνο χαλάρωσης του εν λόγω μηχανισμού. Στην παρούσα ενότητα θα αναφερθούν ορισμένα παραδείγματα από τη βιβλιογραφία.

Η εφαρμογή υψηλής πίεσης στις μονοϋδρικές αλκοόλες μπορεί να επιφέρει διαφορετικά αποτελέσματα ανάλογα με την αρχιτεκτονική τους και συγκεκριμένα με τη θέση του υδροξυλίου στο μόριο. Ως παράδειγμα της περίπτωσης όπου το υδροξύλιο βρίσκεται στην άκρη του μορίου, η 2-αιθυλο-1-εξανόλη μελετήθηκε από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες,^{72,73} οδηγώντας ωστόσο σε αμφιλεγόμενα αποτελέσματα. Οι Fragiadakis κ.ά.,⁷² έδειξαν ότι με αύξηση της πίεσης οι μηχανισμοί Debye και α πλησιάζουν ως προς τη συχνότητα και την έντασή τους (Σχήμα 1.21). Επίσης, έδειξαν ότι ο λόγος των διηλεκτρικών εντάσεων του

μηχανισμού Debye προς τον α -μηχανισμό μεγαλώνει με τη μείωση της θερμοκρασίας και μειώνεται με αύξηση της πίεσης, υποδηλώνοντας ότι σε πολύ υψηλές πιέσεις ο α μηχανισμός μπορεί να γίνει κυρίαρχος. Οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις μειώνουν τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν στο σχηματισμό υδρογονικών δεσμών. Επομένως, μικρότερες δομές λόγω υδρογονικών δεσμών χαλαρώνουν πιο γρήγορα και έτσι δικαιολογείται το γεγονός ότι οι δύο μηχανισμοί πλησιάζουν. Αντίθετα, οι Reiser κ.ά. ανέφεραν ότι οι δύο μηχανισμοί διαχωρίζονται καλύτερα με αύξηση της πίεσης για σταθερή θερμοκρασία.⁷³

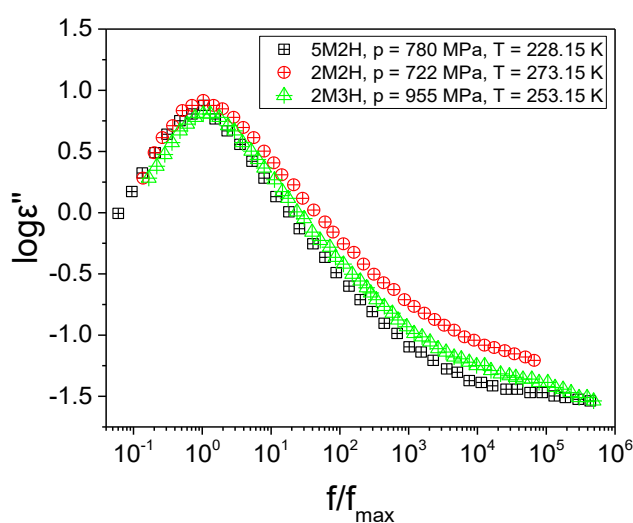


Σχήμα 1.21. Διηλεκτρικές καμπύλες απωλειών της 2-αιθυλο-1-εξανόλης σε ατμοσφαιρική πίεση για διαφορετικές θερμοκρασίες (α) (από αριστερά προς δεξιά: $T = 151.65, 156.95, 161.65, 166.95, 171.45, 178.95, 186.65, 194.45, 202.05, 212.65$ K) και υπό πίεση σε θερμοκρασία 193.85 K (από δεξιά προς αριστερά: $P = 0.1, 22.5, 101.7, 171.4, 245.7, 352.6, 435.8, 489.1, 575.5, 632.3$ MPa). Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τις συνεισφορές των τριών μηχανισμών χαλάρωσης, Debye (*I*), α (*II*) και β (*III*), και οι συνεχείς γραμμές την υπέρθεσή τους. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [72].

Οι Pawlus κ.ά. μελέτησαν την επίδραση της πίεσης στην 4-μεθυλο-3-επτανόλη. Η ένταση του μηχανισμού τύπου Debye αυξήθηκε με την πίεση, λόγω της καταστροφής των κυκλικών υπερμοριακών δομών, με επακόλουθη αύξηση του ποσοστού των μη συσχετισμένων (ελεύθερων) μορίων ή το σχηματισμό γραμμικών αλυσίδων. Όσον αφορά τους χρόνους χαλάρωσης, ο α -μηχανισμός πλησίασε το μηχανισμό τύπου Debye. Η παρατήρηση αυτή είναι συμβατή με την ιδέα της καταστροφής των κυκλικών δομών με την πίεση, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της δυναμικής των μικρότερων δομών με υδρογονικούς δεσμούς.

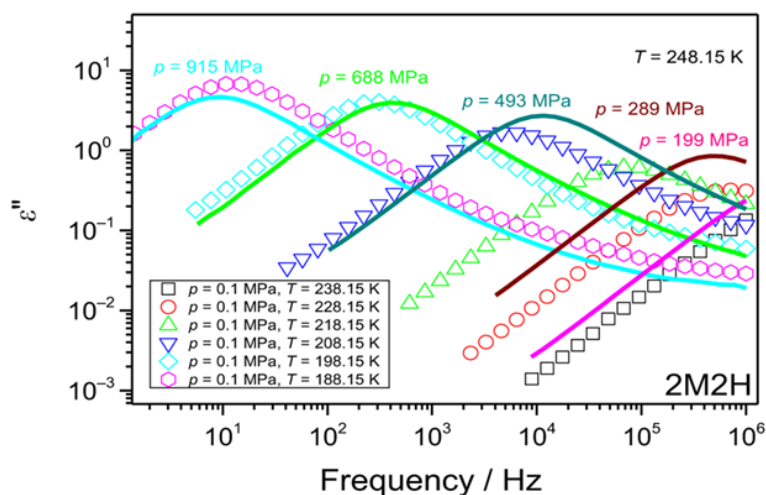
Τα κύρια χαρακτηριστικά της εφαρμογής υψηλής πίεσης στις αλκοόλες συνοψίζονται στη μελέτη των Wikarek κ.ά.,⁶⁰ για συστήματα μονοϋδρικών αλκοολών που διαφέρουν ως προς τη μοριακή αρχιτεκτονική. Διηλεκτρικές μετρήσεις της 2-αιθυλο-1-βουτανόλης και της 2-αιθυλο-1-εξανόλης έδειξαν ότι οι χρόνοι χαλάρωσης των μηχανισμών Debye και α πλησιάζουν

με την αύξηση της πίεσης. Σε εξαιρετικά υψηλές πιέσεις (~ 1600 MPa) οι δύο μηχανισμοί συγχωνεύτηκαν σε έναν. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης σε αλκοόλες, οι οποίες διέφεραν ως προς τη θέση του υδροξυλίου ή μιας μεθυλομάδας. Υπό πίεση, η ένταση του μηχανισμού Debye άλλαξε με διαφορετικό τρόπο για την κάθε αλκοόλη (Σχήμα 1.22): αυξήθηκε σημαντικά για τη 2-μεθυλο-3-εξανόλη, ενώ μειώθηκε για τις 5-μεθυλο-2-εξανόλη και 2-μεθυλο-2-εξανόλη, όπου το υδροξύλιο βρίσκεται πιο κοντά στα άκρα των μορίων. Η αντίθετη συμπεριφορά του μηχανισμού Debye υπό πίεση υποδεικνύει διαφορετικές αλλαγές των υπερμοριακών δομών, οι οποίες σχετίζονται περισσότερο με τη θέση του υδροξυλίου παρά με τη θέση του μεθυλενίου.



Σχήμα 1.22. Διηλεκτρικές καμπύλες απωλειών των αλκοολών 5-μεθυλο-2-εξανόλης (5M2H), 2-μεθυλο-2-εξανόλης (2M2H) και 2-μεθυλο-3-εξανόλης (2M3H), με διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική σε διαφορετικές πιέσεις και θερμοκρασίες, κανονικοποιημένες ως προς τη συχνότητα του μεγίστου του μηχανισμού Debye. Τα δεδομένα ψηφιοποιήθηκαν από την αναφορά [60].

Η εξάρτηση της έντασης του μηχανισμού Debye από την πίεση για τις περιπτώσεις των 5-μεθυλο-2-εξανόλης και 2-μεθυλο-3-εξανόλης είναι όμοια με εκείνη των 2-αιθυλο-1-εξανόλης και 4-μεθυλο-2-πεντανόλης,⁸⁴ και των 4-μεθυλο-3-επτανόλης και 5-μεθυλο-3-επτανόλης,⁶⁴ αντίστοιχα. Τέλος, στη 2-μεθυλο-2-εξανόλη (Σχήμα 1.23) για μικρές πιέσεις, η ένταση του κυρίαρχου μηχανισμού αυξήθηκε με την πίεση, για ισόχρονες συνθήκες (ίδιο τ_D), μέχρι τα 700 MPa, όπου έγινε ίδια με εκείνη σε ατμοσφαιρική πίεση. Για ακόμη μεγαλύτερη συμπίεση, η ένταση έγινε μικρότερη από εκείνη σε ατμοσφαιρική πίεση. Παρόμοια επίδραση της πίεσης παρατηρήθηκε και στην 5-μεθυλο-3-επτανόλη.⁶⁴



Σχήμα 1.23. Διηλεκτρικές καμπύλες απωλειών της 2-μεθυλο-2-εξανόλης (2M2H) για διαφορετικά ζεύγη θερμοκρασιών και πιέσεων ώστε το μέγιστο να βρίσκεται σε παρόμοια συχνότητα. Τα σύμβολα αντιστοιχούν σε μετρήσεις ατμοσφαιρικής πίεσης για διαφορετικές θερμοκρασίες που υποδεικνύονται στο ένθετο, ενώ οι γραμμές σε διαφορετικές πιέσεις για την ίδια θερμοκρασία (248.15 K).⁶⁰

1.5.4 Μελέτες δυναμικής μονοϋδρικών αλκοολών υπό περιορισμό

Ο τρόπος που οι αλκοόλες σχηματίζουν υδρογονικούς δεσμούς μπορεί να επηρεαστεί και από τον περιορισμό, καθώς είναι γνωστό ότι ο περιορισμός επιδρά στη δομή και τη δυναμική των μορίων.^{32,34} Ορισμένες ερευνητικές ομάδες μελέτησαν τη δυναμική αλκοολών υπό περιορισμό, χρησιμοποιώντας διάφορα περιοριστικά μέσα (π.χ. πηλό Na-vermiculite, μοριακά κόσκινα,⁷⁵ ύαλο τύπου Vycor,⁷⁶ νανοπορώδη πυριτία^{77,78} και αλουμίνα⁷⁸), ωστόσο, για μικρό εύρος του μεγέθους του παρεχόμενου περιοριστικού χώρου (του διάκενου μεταξύ επιφανειών ή των πόρων, για περιορισμό σε μία ή δύο διαστάσεις, αντίστοιχα).

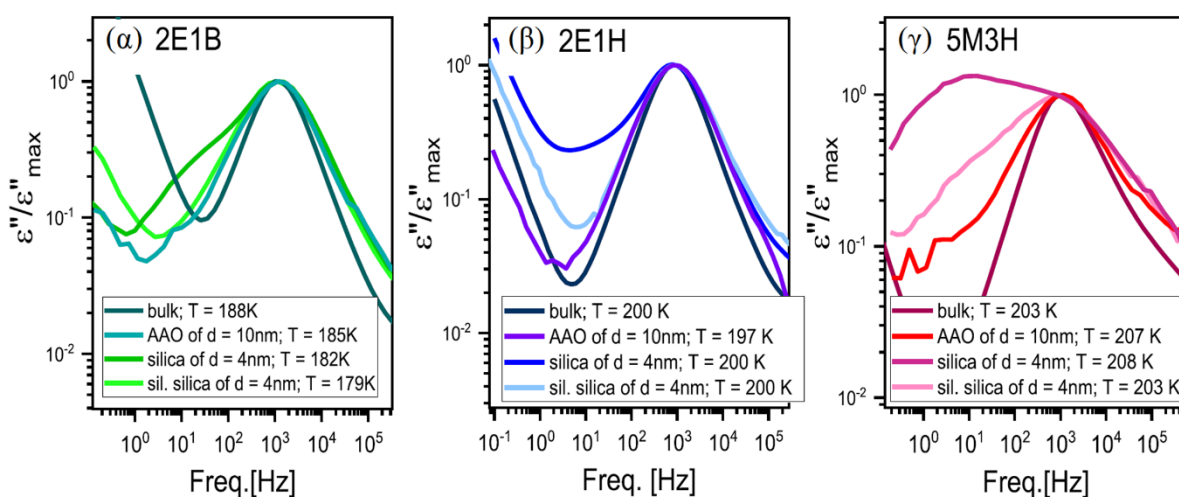
Οι Jansson και Swenson⁷⁵ χρησιμοποίησαν πηλό Na-vermiculite και μοριακό κόσκινο (molecular sieve) για να εξετάσουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης, της 2-αιθυλο-1-βουτανόλης και της 2-αιθυλο-1-εξανόλης υπό περιορισμό σε μία ή δύο διαστάσεις, αντίστοιχα. Το μοριακό κόσκινο είχε πόρους με διάμετρο 13 Å οι οποίοι συνδέονταν με κανάλια διαμέτρου 8 Å. Ο πηλός Na-vermiculite είχε φυλλόμορφη δομή με λεπτό και καλά καθορισμένο πάχος. Σε αυτό το μέσο, οι μονοϋδρικές αλκοόλες περιορίζονταν στη διεύθυνση κάθετα στα φύλλα εκτελώντας κινήσεις στις άλλες δύο διαστάσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν μικρή επιτάχυνση της δυναμικής υπό περιορισμό και μείωση του λόγου της σχετικής διηλεκτρικής έντασης του μηχανισμού Debye ως προς εκείνο απουσία περιορισμού, υποδηλώνοντας μείωση του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν στο σχηματισμό υδρογονικών δεσμών.

Η 2-αιθυλο-1-εξανόλη μελετήθηκε επίσης από τους Gainaru κ.ά.⁷⁶ στην επιφάνεια μήτρας κολλαγόνου, για διαφορετικές συγκεντρώσεις, και σε ύαλο τύπου Vycor. Στα διαλύματα της 2-αιθυλο-1-εξανόλης με το κολλαγόνο, ο κυρίαρχος μηχανισμός δεν ήταν πλέον Debye. Με μείωση της συγκέντρωσης της αλκοόλης μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή, η ένταση του μηχανισμού τύπου Debye μειώθηκε, αλλά η συχνότητα χαλάρωσης των μηχανισμών παρέμεινε αμετάβλητη. Για ακόμη πιο χαμηλή συγκέντρωση, οι δύο μηχανισμοί πλησίασαν και εμφανίστηκαν ως ένας· ο μηχανισμός τύπου Debye έγινε πιο γρήγορος, ενώ ο α -μηχανισμός πιο αργός. Στην περίπτωση της υάλου Vycor, και πάλι παρατηρήθηκε διαπλάτυνση, μείωση της διηλεκτρικής έντασης και επιτάχυνση της δυναμικής του μηχανισμού τύπου Debye υπό περιορισμό.

Αργότερα, οι Kírpusu κ.ά.⁷⁷ διερεύνησαν τη δυναμική της 2-αιθυλο-1-εξανόλης σε πόρους πυριτίας διαμέτρων 4, 6 και 8 nm, με υδρόφιλα και υδρόφοβα τοιχώματα των πόρων. Η δυναμική των μηχανισμών Debye και α βρέθηκε να είναι πιο γρήγορη στους υδρόφοβους πόρους. Ο λόγος είναι ότι στους υδρόφιλους πόρους τα μόρια αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των τοιχωμάτων και προσροφώνται σε αυτή, "πυροδοτώντας" ένα νέο, πιο αργό μηχανισμό χαλάρωσης στις διηλεκτρικές καμπύλες. Συνεπώς, στη δυναμική της 2-αιθυλο-1-εξανόλης σε υδρόφιλους πόρους συνεισέφεραν τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια και εκείνα που σχετίζονται με το μηχανισμό Debye στο κέντρο των πόρων με συμπεριφορά όμοια με των μορίων απουσία περιορισμού. Η συγκεκριμένη μελέτη επιβεβαίωσε επίσης τη μείωση της διηλεκτρικής έντασης του μηχανισμού Debye υπό περιορισμό. Θα περίμενε κανείς η ρήξη των υδρογονικών δεσμών να επηρεάσει κατά κύριο λόγο το μηχανισμό Debye, καθώς σχετίζεται με τη χαλάρωση της διπολικής ροπής από-άκρο-σε-άκρο. Αντί αυτού, ο α -μηχανισμός έγινε αρκετά πιο γρήγορος με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων, σε θερμοκρασίες κοντά στο T_g , σε αντίθεση με το μηχανισμό Debye, ο οποίος δεν εμφάνισε σημαντική εξάρτηση από το μέγεθος του περιορισμού. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μελέτη, η επιτάχυνση της δυναμικής του α -μηχανισμού υπό περιορισμό αποδίδεται στη μειωμένη πυκνότητα στο κέντρο των πόρων, υπόθεση που επαληθεύτηκε με μετρήσεις φασματοσκοπίας χρόνου ζωής εξαϋλωσης ποζιτρονίων (PALS).

Οι Bartoš κ.ά.⁸⁵ διεξήγαγαν πειράματα δυναμικής της 1-προπανόλης μέσα σε πόρους MCM-41 διαμέτρου 40 Å για διαφορετική θερμική τροποποίηση της περιοριστικής μήτρας και διαφορετικές συνθήκες της ατμόσφαιρας (σε αέρα ή σε ροή αζώτου) ως συνάρτηση των ποσοστών πλήρωσης των πόρων. Εκτός από το γνωστό μηχανισμό τύπου Debye, με χρόνους χαλάρωσης όμοιους με της 1-προπανόλης απουσία περιορισμού, εμφανίστηκε και ένας πιο αργός μηχανισμός χαλάρωσης, ο οποίος αποδόθηκε στη δυναμική των μορίων σε επαφή με τα τοιχώματα των πόρων.

Η επίδραση των τοιχωμάτων των πόρων στη δυναμική των μονοϋδρικών αλκοολών (2-αιθυλο-1-εξανόλης, 2-αιθυλο-1-βουτανόλης και 5-μεθυλο-3-επτανόλης) μελετήθηκε εκτενέστερα από τους Talik κ.ά.,⁷⁸ χρησιμοποιώντας ως περιοριστικά μέσα νανοπορώδη αλουμίνα και πυριτία. Στις διηλεκτρικές καμπύλες των αλκοολών υπό περιορισμό σε μη τροποποιημένη πυριτία παρατηρήθηκε ένας επιπλέον μηχανισμός, πιο αργός από τον Debye λόγω της κίνησης των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια των πόρων, ο οποίος εξαρτάται από το είδος της υπό μελέτη αλκοόλης. Η τροποποίηση των πόρων, ώστε να γίνει η επιφάνειά τους περισσότερο υδρόφοβη, οδήγησε σε πλήρη ή μερική καταστολή του αργού μηχανισμού. Στο Σχήμα 1.24 απεικονίζονται οι διηλεκτρικές καμπύλες των υπό μελέτη αλκοολών απουσία περιορισμού καθώς και μέσα σε πόρους αλουμίνας και τροποποιημένης και μη πυριτίας, για ίδιο τ_D . Ο αργός, διεπιφανειακός μηχανισμός εξαφανίστηκε εντελώς για τη 2-αιθυλο-1-βουτανόλη και τη 2-αιθυλο-1-εξανόλη στην τροποποιημένη (υδρόφοβη) πυριτία, ενώ για την 5-μεθυλο-3-επτανόλη παρέμεινε ανιχνεύσιμος.



Σχήμα 1.24. Σύγκριση των καμπυλών απωλειών για το μηχανισμό Debye για τη 2-αιθυλο-1-βουτανόλη (α), τη 2-αιθυλο-1-εξανόλη (β) και την 5-μεθυλο-3-επτανόλη (γ) απουσία περιορισμού (bulk) και μέσα σε πόρους αλουμίνας (AAO) και τροποποιημένης (silanized) και μη πυριτίας (silica). Οι διηλεκτρικές καμπύλες είναι κανονικοποιημένες ως προς το μέγιστο (ϵ''_{max}). Τα δεδομένα προέρχονται από την αναφορά [78].

Παραδόξως, ο διεπιφανειακός μηχανισμός δεν παρατηρήθηκε όταν οι αλκοόλες περιορίστηκαν σε πόρους αλουμίνας. Οι ερευνητές υπέθεσαν ότι η απουσία του μηχανισμού στους πόρους αλουμίνας μπορεί να οφείλεται σε διαφορετικές αλληλεπιδράσεις των μορίων με την επιφάνεια της πυριτίας και της αλουμίνας. Για να ελέγξουν αυτή την υπόθεση και να ποσοτικοποιήσουν την ένταση των επιφανειακών αλληλεπιδράσεων, μέτρησαν τη γωνία συνεπαφής, θ , και την επιφανειακή τάση, γ_L και εκτίμησαν τη διεπιφανειακή ενέργεια μέσω

της σχέσης Young, $\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta$, όπου γ_S είναι η επιφανειακή ενέργεια. Για όλα τα συστήματα, οι επιφανειακές τάσεις και οι διεπιφανειακές ενέργειες ήταν συγκρίσιμες (34 – 45 mN/m). Επίσης, όλες οι αλκοόλες διέβρεξαν πολύ καλά την αλουμίνα και την πυριτία, όπως προκύπτει από τη γωνία συνεπαφής ($\theta = 2 - 10^\circ$).

Μετά την τροποποίηση της επιφάνειας της πυριτίας, η γωνία συνεπαφής της 2-αιθυλο-1-εξανόλης και της 2-αιθυλο-1-βουτανόλης αυξήθηκε από $\sim 10^\circ$ σε $\sim 25^\circ$, ενώ της 5-μεθυλο-3-επτανόλης παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη (από 0° αυξήθηκε μόλις σε $\sim 5^\circ$). Επιπλέον, λόγω της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας της υδρόφοβης πυριτίας, προέκυψαν πολύ μικρές διεπιφανειακές ενέργειες των αλκοολών υπό περιορισμό ($\gamma_{SL} \sim 2$ mN/m), αλλάζοντας ισχυρά το χαρακτήρα των αλληλεπιδράσεών τους με τα τοιχώματα της πυριτίας. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η τροποποίηση της πυριτίας δε μετέβαλε δραματικά τη διαβροχή της επιφάνειάς της από τις αλκοόλες. Έτσι, η εμφάνιση του διεπιφανειακού μηχανισμού της 5-μεθυλο-3-επτανόλης στους τροποποιημένους πόρους αποδόθηκε στην ύπαρξη σχετικά ισχυρών επιφανειακών αλληλεπιδράσεων διασποράς, λόγω του περισσότερου αμφίφιλου χαρακτήρα των κυκλικών υπερμοριακών δομών σε σχέση με τις γραμμικές. Στις 2-αιθυλο-1-βουτανόλη και 2-αιθυλο-1-εξανόλη, η τροποποίηση της πυριτίας οδήγησε στην καταστολή του διεπιφανειακού μηχανισμού. Επομένως, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω αποτελέσματα, η εμφάνιση/απουσία του διεπιφανειακού μηχανισμού σε πόρους αλουμίνας ή πυριτίας δε σχετίζεται με τη μεταβολή στη διαβροχή και τη διεπιφανειακή ενέργεια, αλλά με το διαφορετικό πακετάρισμα και τις στρώσεις των υπερμοριακών δομών και με την κατανομή των διπολικών ροπών στη διεπιφάνεια.

Τέλος, οι λόγοι των χρόνων χαλάρωσης και των διηλεκτρικών εντάσεων των μηχανισμών Debye και εκείνου της διεπιφάνειας, τ_D/τ_{INT} και $\Delta\epsilon_D/\Delta\epsilon_{INT}$, αντίστοιχα, ήταν μικρότεροι για την 5-μεθυλο-3-επτανόλη σε σχέση με τις άλλες δύο αλκοόλες, λόγω της διαφορετικής αρχιτεκτονικής των αλκοολών. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η αυξημένη διηλεκτρική ένταση του διεπιφανειακού μηχανισμού μπορεί να αποδοθεί, εκτός από την αυξημένη πυκνότητα, και στην ανισοτροπία στον τρόπο που πακετάρονται τα μόρια, οδηγώντας σε αύξηση της διηλεκτρικής διαπερατότητάς τους κοντά στη διεπιφάνεια. Με άλλα λόγια, λόγω των αλληλεπιδράσεων με την επιφάνεια των πόρων, μερικές κυκλικές δομές μετασχηματίζονται σε γραμμικές συνεισφέροντας στην επιπλέον αύξηση της έντασης του διεπιφανειακού μηχανισμού.

Συνοψίζοντας, οι μελέτες της δυναμικής των μονοϋδρικών αλκοολών υπό περιορισμό έχουν δείξει ότι οι υδρογονικοί δεσμοί διαρρηγνύονται και σχηματίζονται υπερμοριακές μεν δομές, αλλά μικρότερου μήκους. Ο αριθμός των μορίων που συμμετέχουν στο σχηματισμό γραμμικών αλυσίδων λόγω υδρογονικών δεσμών μειώνεται σε σχέση με εκείνο απουσία

περιορισμού. Η ρήξη των υδρογονικών δεσμών μέσα σε πόρους πεπερασμένου μεγέθους έχει επιβεβαιωθεί και από μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR).⁷⁸

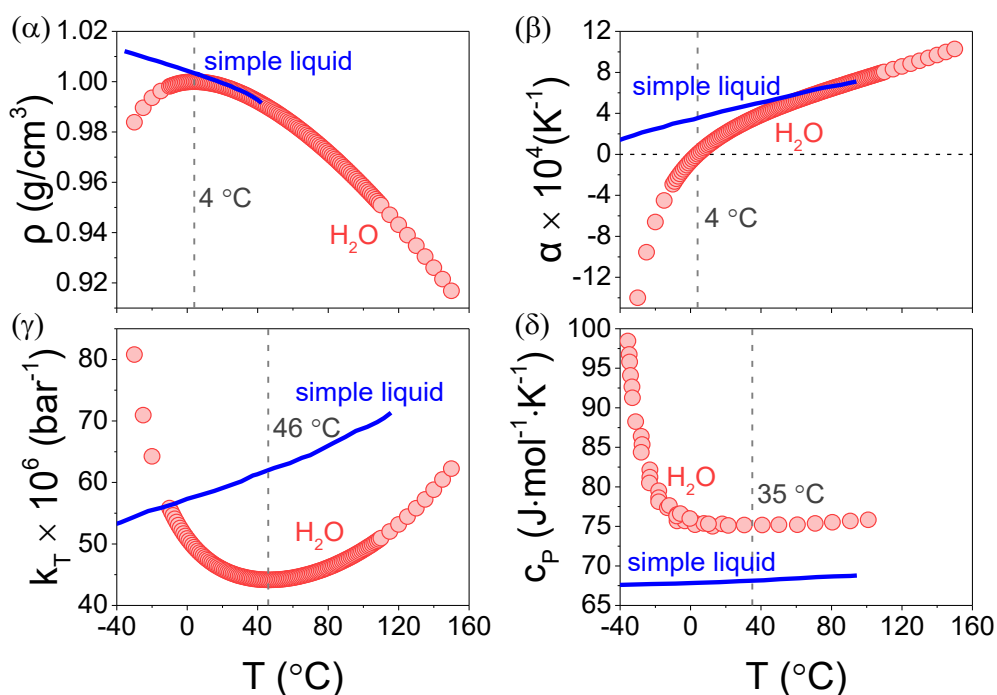
Παρόλα αυτά, ελάχιστες μελέτες έχουν διεξαχθεί για τη δυναμική των μονοϋδρικών αλκοολών υπό περιορισμό. Επιπλέον, το εύρος του μεγέθους του περιορισμού είναι αρκετά μικρό ($\sim 1 - 10$ nm), μη παρέχοντας τη δυνατότητα ποσοτικοποίησης της επίδρασης του περιορισμού στη δυναμική (π.χ. πώς εξαρτάται η θερμοκρασία υάλου από το μέγεθος των πόρων). Επίσης, με όσα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, δεν παρέχεται η γνώση για το εάν και πώς μπορεί να μεταβληθεί η δυναμική υπό ασθενέστερο περιορισμό (δηλ. σε πόρους με διάμετρο αρκετά μεγαλύτερη από τις διαστάσεις των μορίων).

1.6 Νερό

1.6.1 Εισαγωγή

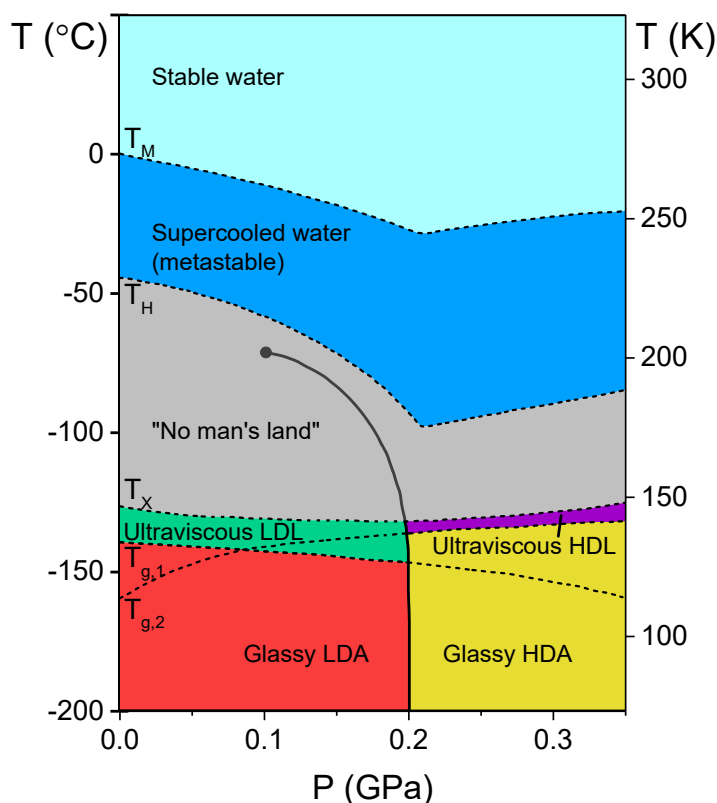
Το νερό, το πιο σημαντικό υγρό για τη ζωή, εμφανίζει μια σειρά ιδιαίτερων ιδιοτήτων και ανωμαλιών σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υγρά (Σχήμα 1.25). Η πιο γνωστή ανωμαλία του νερού είναι η αύξηση του όγκου με μείωση της θερμοκρασίας κάτω από τους 4 °C, όπου η πυκνότητά του μεγιστοποιείται. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής, ($\alpha = (\partial \ln V / \partial T)_P$, όπου V είναι ο μοριακός όγκος) είναι αρνητικός κάτω από τους 4 °C. Η ισόθερμη συμπίεσιότητα ($k_T = -(\partial \ln V / \partial P)_T$) εμφανίζει ελάχιστο στη θερμοκρασία των 46 °C. Τέλος, η ισοβαρής θερμοχωρητικότητα του υγρού νερού, c_p , είναι περίπου 76 J·mol⁻¹·K⁻¹ και εμφανίζει ένα ασθενές ελάχιστο με τη θερμοκρασία στους 35 °C. Με μείωση της θερμοκρασίας η θερμοχωρητικότητα αυξάνεται σημαντικά.⁸⁶

Η κατανόηση των ιδιοτήτων του νερού είναι δύσκολη, καθώς το υποψυγμένο νερό κρυσταλλώνεται εύκολα στην περιοχή γνωστή ως "no man's land", (Σχήμα 1.26) μεταξύ των θερμοκρασιών -38 °C και -120 °C.⁴⁶ Επομένως, κάτω από τους 0 °C, το νερό μπορεί να βρίσκεται είτε σε κρυσταλλική φάση είτε στην υαλώδη κατάσταση, υπό ορισμένες συνθήκες. Το Σχήμα 1.26 απεικονίζει σχηματικά τις θερμοκρασιακές περιοχές όπου το νερό βρίσκεται στην άμορφη κατάστασή του για διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.



Σχήμα 1.25. Ιδιαίτερες θερμοδυναμικές ιδιότητες του νερού σε σύγκριση με απλά υγρά. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της πυκνότητας (α),⁸⁷ του συντελεστή θερμικής διαστολής (β),⁸⁷ της ισόθερμης συμπιεστότητας (γ)⁸⁷ και της ισοβαρούς ειδικής θερμοχωρητικότητας σε ατμοσφαιρική πίεση (δ).⁸⁶

Είναι γνωστό ήδη από το 1935 ότι η αργή εναπόθεση υδρατμών σε ένα πολύ κρύο υπόστρωμα υπό κενό οδηγεί στο σχηματισμό άμορφου πάγου,⁸⁸ ο οποίος με θέρμανση κρυσταλλώνεται στους 150 K. Η πυκνότητα του άμορφου πάγου που σχηματίστηκε με την παραπάνω διαδικασία ήταν $\sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ (όμοια με του πάγου) και η δομή ονομάστηκε άμορφο νερό (ή άμορφος πάγος) χαμηλής πυκνότητας (low-density amorphous water, LDA). Το LDA έχει σχηματιστεί επίσης από εξαιρετικά γρήγορη ψύξη ($\sim 10^6 \text{ K/s}$) σταγόνων νερού μεγέθους της τάξης μικρομέτρου.⁸⁹ Η σχέση μεταξύ LDA και του υγρού νερού στις υψηλές θερμοκρασίες ήταν άγνωστη λόγω της no man's land. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1984, αναφέρθηκε από δύο ερευνητικές ομάδες η ύπαρξη μιας νέας μορφής άμορφου νερού, με πυκνότητα 1.17 g/cm^3 , η οποία ονομάστηκε άμορφο νερό (ή άμορφος πάγος) υψηλής πυκνότητας (high-density amorphous water, HDA).^{90,91} Το HDA σχηματίστηκε είτε από συμπίεση του εξαγωνικού πάγου I_h σε $\sim 1 \text{ GPa}$ στους 77 K ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$),⁹¹ είτε από την ψύξη του LDA (και του I_h) στους 20 K ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$) ή σε χαμηλότερη θερμοκρασία υπό κενό, ακτινοβολώντας το με δέσμες ηλεκτρονίων.⁹⁰

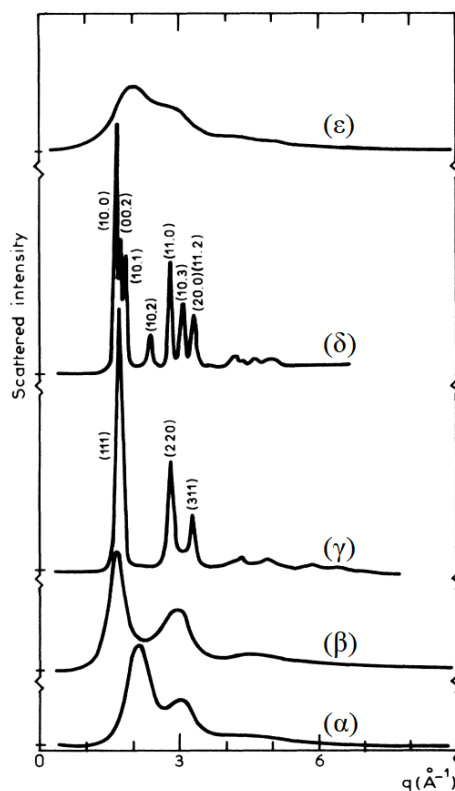


Σχήμα 1.26. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του μη κρυσταλλικού νερού. Μία μόνο περιοχή είναι σταθερή (γαλάζια) ενώ οι υπόλοιπες είναι μετασταθείς. Η περιοχή μεταξύ των θερμοκρασιών ομοιογενούς πυρηνογένεσης και κρυστάλλωσης ($T_H = -38$ °C και $T_X = -120$ °C, αντίστοιχα, σε ατμοσφαιρική πίεση) με γκρι χρώμα ονομάζεται "no man's land", καθώς εντός αυτής δεν μπορούν να διεξαχθούν πειράματα του νερού στην υγρή φάση. T_M είναι η θερμοκρασία τήξης του πάγου. Ακριβώς κάτω από τη γραμμή T_X υπάρχουν δύο περιοχές του νερού με πολύ μεγάλο ιξώδες (ultraviscous) που αντιστοιχούν στις φάσεις LDL και HDL. Οι διακεκομμένες γραμμές διαχωρίζουν τις διαφορετικές φάσεις και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υάλου $T_{g,1}$ και $T_{g,2}$ διαχωρίζουν τις υαλώδεις φάσεις, HDA και LDA, από τα υπερξώδη υγρά, LDL και HDL. Το σχήμα αναπαράχθηκε από την αναφορά [92].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατά τη θέρμανση σε ατμοσφαιρική πίεση, το LDA κρυσταλλώνεται στους 150 K στον κυβικό πάγο, I_c . Αντίθετα, το HDA μετασχηματίζεται πρώτα σε LDA πριν κρυσταλλωθεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Σύμφωνα με τους Mishama κ.ά., η μετάβαση μεταξύ HDA και LDA είναι πρώτης τάξης, καθώς ο όγκος του άμορφου νερού μεταβάλλεται κατά ~ 20 % για απειροελάχιστες μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης.⁹³ Η θερμοκρασία της μετάβασης εξαρτάται από τον τρόπο παρασκευής του δείγματος και την προϊστορία του.⁹⁴ Η διαφορετική δομή των δύο άμορφων φάσεων του νερού, HDA και LDA, έχει επιβεβαιωθεί με σκέδαση ακτίνων X (Σχήμα 1.27).

Οι δύο άμορφες φάσεις του νερού είναι εύλογο να σχετίζονται με δύο θερμοκρασίες υάλου. Σε ατμοσφαιρική πίεση έχει παρατηρηθεί μία θερμοκρασία υάλου, $T_{g,1} \sim -137$ °C.⁹⁵⁻⁹⁷ Η συγκεκριμένη μετάβαση έχει συζητηθεί τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της ασθενούς

μεταβολής της θερμοχωρητικότητας.⁹⁸ Αργότερα, παρατηρήθηκε επίσης μια μετάβαση υάλου σε πέσεις ≥ 0.1 GPa,⁹⁹⁻¹⁰² χωρίς ωστόσο να γίνει γνωστό αν σχετίζεται με εκείνη που παρατηρήθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση ή εάν το νερό εμφανίζει δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου σε δεδομένη πίεση (Σχήμα 1.28).

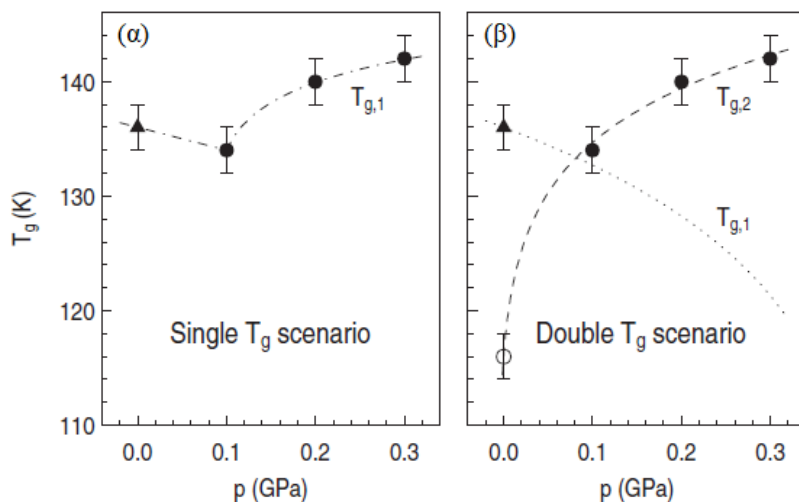


Σχήμα 1.27. Καμπύλες σκέδασης ακτίνων X του νερού: (α) άμορφο νερό υψηλής πυκνότητας (HDA), άμορφο νερό χαμηλής πυκνότητας (LDA), (γ) κυβικός πάγος, (δ) εξαγωνικός πάγος και (ε) υγρό νερό. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [103].

Η απάντηση δόθηκε την προηγούμενη δεκαετία, από τους Amann-Winkel κ.ά.⁹⁴ έπειτα από πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης του HDA που είχε υποστεί ανόπτηση σε πίεση 0.1 GPa (expanded HDA, eHDA).^{*} Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.29 (περιγράφονται στη λεζάντα). Κατά τη θέρμανση του eHDA σε ατμοσφαιρική πίεση, εμφανίστηκε μια δεύτερη θερμοκρασία υάλου, $T_{g,2} \sim -157$ °C επιβεβαιώνοντας το δεύτερο σενάριο του Σχήματος 1.28. Η πρώτη θερμοκρασία υάλου ($T_{g,1} \sim -137$ °C) σχετίζεται με το LDA ενώ η δεύτερη ($T_{g,2} \sim -157$ °C) με το HDA. Το δεύτερο σημείο υάλου με εμφανώς μεγαλύτερη μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας ($\Delta c_{p,2} \sim 4.8$ J·K⁻¹·mol⁻¹, έναντι $\Delta c_{p,1} \sim 1$ J·K⁻¹·mol⁻¹ του LDA) δεν παρατηρήθηκε σε παλιότερες μελέτες, καθώς η μετασταθής φάση

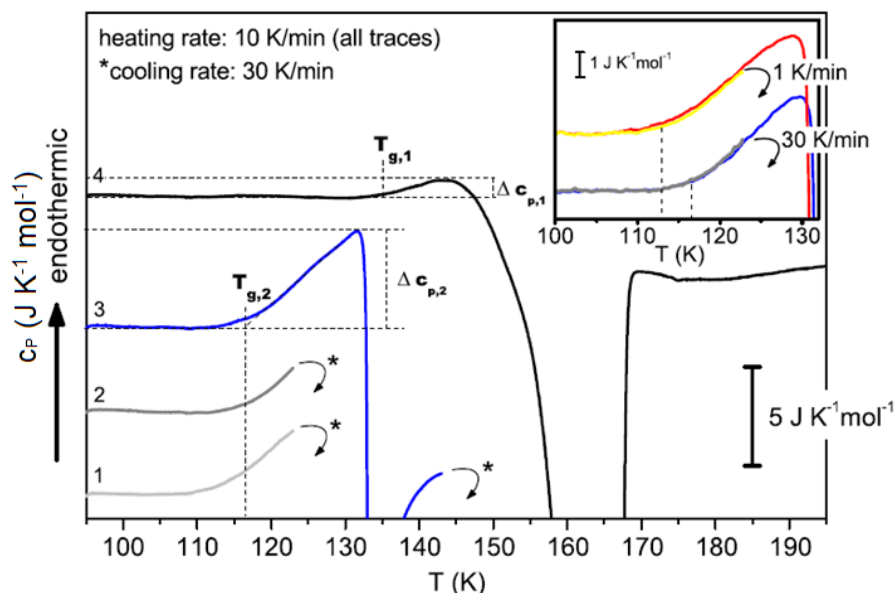
^{*} Το HDA που αναφέρθηκε προηγουμένως δεν είχε υποστεί ανόπτηση σε υψηλές πιέσεις (unannealed HDA) και συμβολίζεται uHDA. Η ανόπτηση του HDA οδηγεί σε αύξηση της θερμικής σταθερότητάς του σε ατμοσφαιρική πίεση. Το eHDA αποσυμπιέστηκε αργά μέχρι την πίεση 0.07 GPa στους 140 K.

υHDA μετασηματίστηκε απευθείας σε LDA. Παρόλα αυτά τα T_g βρίσκονται πάντα στην περιοχή της αλλαγής φάσεων/κρυστάλλωσης με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η διαφοροποίησή τους μόνο από πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

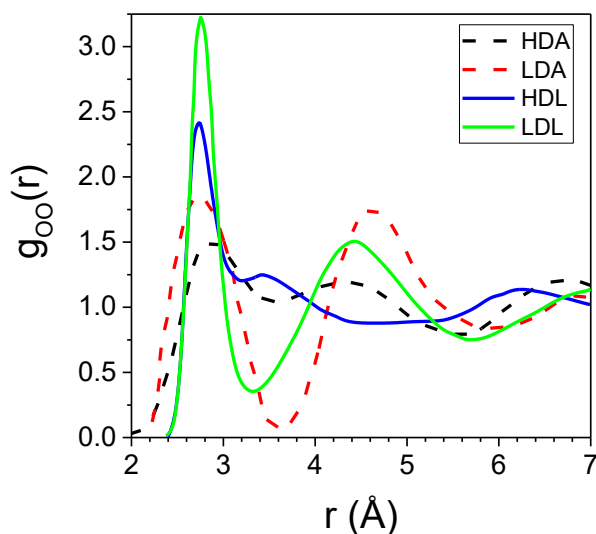


Σχήμα 1.28. Δύο πιθανά σενάρια, μιας (α) και δύο θερμοκρασιών υάλου (β) για την ερμηνεία της μετασταθούς φάσης του υποψυγμένου νερού. Το τρίγωνο αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υάλου του LDA σε ατμοσφαιρική πίεση,⁹⁵⁻⁹⁷ ενώ οι γεμάτοι κύκλοι υποδεικνύουν τη θερμοκρασία υάλου του HDA σε υψηλές πιέσεις.¹⁰¹ Ο άδειος κύκλος αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υάλου του HDA σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι γραμμές είναι αποτελέσματα υπολογιστικών προσομοιώσεων.¹⁰⁴ Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [94].

Οι ιδιόμορφες ιδιότητες του νερού θα μπορούσαν να αιτιολογηθούν από την υπόθεση μετάβασης μεταξύ δύο υγρών φάσεων του νερού, υψηλής (high-density liquid, HDL) και χαμηλής πυκνότητας (low-density liquid, LDL).^{86,105} Η υπόθεση του πολυμορφισμού του υγρού νερού υποστηρίζεται από την ύπαρξη των διαφορετικών άμορφων φάσεων HDA και LDA. Ωστόσο, το κρίσιμο σημείο της μετάβασης υγρού-υγρού (liquid-liquid critical point, LLCP) του νερού είναι πειραματικά απροσπέλαστο, αφού η μετάβαση λαμβάνει χώρα εντός της no man's land (Σχήμα 1.26).⁴⁶ Οι φάσεις LDA και HDA μεταβαίνουν σε LDL και HDL στις αντίστοιχες θερμοκρασίες υάλου ($T_{g,1}$ και $T_{g,2}$). Σε αντίθεση με τις διαφορετικές φάσεις του άμορφου νερού (LDA και HDA), δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία πειράματα σκέδασης ακτίνων X που να υποδεικνύουν τις διαφορετικές δομές των φάσεων LDL και HDL. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ατόμων οξυγόνου στις φάσεις LDL και HDL (Σχήμα 1.30) παρατηρούνται διαφορές, με τα άτομα οξυγόνου να έχουν μικρότερες αποστάσεις στο HDL.¹⁰⁶ Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες συναρτήσεις για τις φάσεις LDA και HDA.

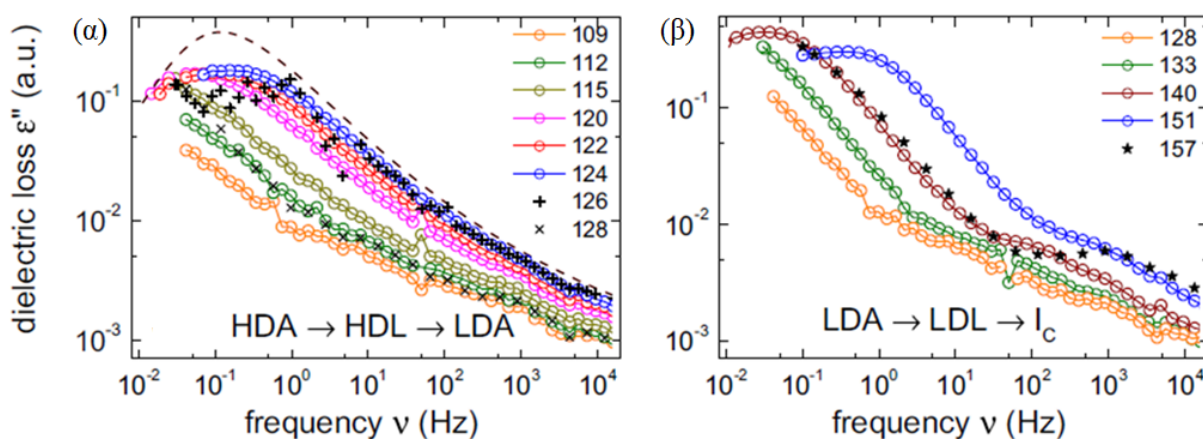


Σχήμα 1.29. Ειδική θερμοχωρητικότητα του eHDA. Το δείγμα θερμάνθηκε αρχικά στους 123 K (καμπύλη 1). Στη συνέχεια ψύχθηκε με ρυθμό 30 K/min στους 90 K, με επακόλουθη θέρμανση στους 123 K (καμπύλη 2) και ψύχθηκε ξανά με ρυθμό 30 K/min στους 90 K, με επακόλουθη θέρμανση στους 145 K (καμπύλη 3). Η εξώθερμη διαδικασία στην καμπύλη 3 υποδεικνύει το μετασχηματισμό του eHDA σε LDA. Έπειτα, το LDA ψύχθηκε με ρυθμό 30 K/min στους 90 K και θερμάνθηκε στους 253 K (καμπύλη 4). Η εξώθερμη διεργασία στην καμπύλη 4 υποδεικνύει την κρυστάλλωση του LDA στον κυβικό πάγο. Οι θερμοκρασίες υάλων των eHDA και LDA υποδεικνύονται, αντίστοιχα, ως $T_{g,1}$ και $T_{g,2}$, και οι αντίστοιχες μεταβολές στην ειδική θερμοχωρητικότητα ως $\Delta c_{p,1}$ και $\Delta c_{p,2}$. Το ένθετο απεικονίζει τη μετατόπιση της $T_{g,2}$ κατά τη θέρμανση μετά από αλλαγή στο ρυθμό ψύξης, από 30 K/min σε 1 K/min. Οι γραμμές με διαφορετικό χρώμα (μπλε/γκρι και κόκκινο/κίτρινο) που μετρήθηκαν με το ίδιο πρωτόκολλο σε κάθε περίπτωση ταυτίζονται. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10 K/min. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [94].



Σχήμα 1.30. Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ατόμων οξυγόνου για τις φάσεις HDA, LDA, HDL και LDL. Τα δεδομένα προέρχονται από τις αναφορές [107,108].

Στη μελέτη των Amann-Winkel κ.ά. που αναφέρθηκε προηγουμένως, διερευνήθηκαν επιπλέον οι διηλεκτρικές ιδιότητες του HDA για πρώτη φορά, σε ατμοσφαιρική πίεση.⁹⁴ Επίσης για πρώτη φορά, μελετήθηκε η δυναμική του HDL, αλλά και της φάσης LDL. Αρχικά, καταγράφηκαν οι διηλεκτρικές καμπύλες απωλειών του eHDA κατά τη θέρμανση από τους 109 K (Σχήμα 1.31α), το οποίο στη θερμοκρασία υάλου $T_{g,2}$ μετασχηματίστηκε σε HDL. Με αύξηση της θερμοκρασίας οι καμπύλες μετατοπίστηκαν σε υψηλότερες συχνότητες, μέχρι τους 124 K. Στους 126 K, έλαβε χώρα ο μετασχηματισμός της φάσης HDL στη φάση LDA και η κορυφή των διηλεκτρικών απωλειών μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες συχνότητες. Στην αντίστοιχη θερμοκρασία υάλου ($T_{g,1}$) το LDA μετασχηματίστηκε σε LDL, το οποίο με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους ~ 151 K μετατοπίστηκε σε υψηλότερες συχνότητες. Σε μεγαλύτερη θερμοκρασία το LDL κρυσταλλώθηκε στον κυβικό πάγο, I_c (αστερίσκοι στο Σχήμα 1.31β). Συνοψίζοντας, η εξαιρετικά μετασταθής φάση του νερού υψηλής πυκνότητας μετασχηματίζεται σε όλο και λιγότερο μετασταθείς φάσεις, μέχρι το σχηματισμό της θερμοδυναμικά σταθερής φάσης του εξαγωνικού πάγου, I_h (HDL \rightarrow LDL $\rightarrow I_c \rightarrow I_h$).



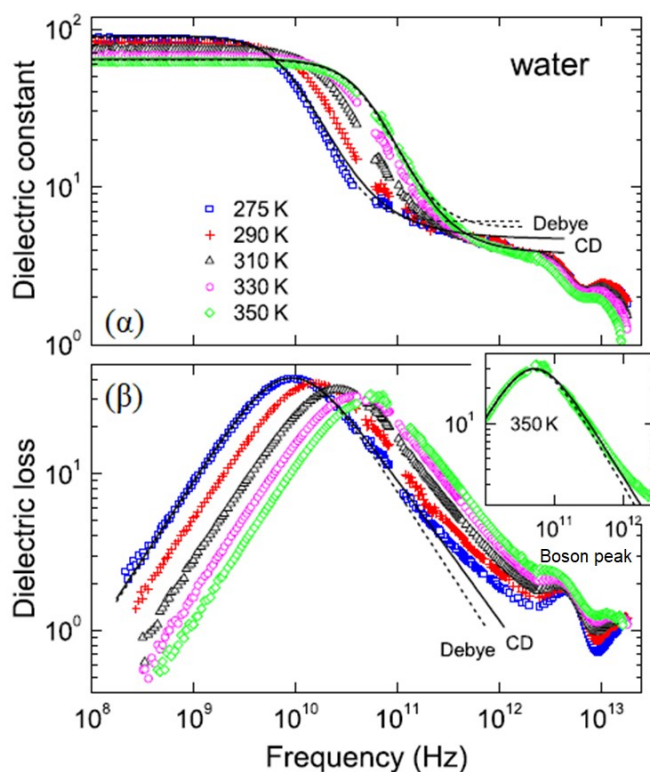
Σχήμα 1.31. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών του υγρού νερού υψηλής (α) και χαμηλής (β) πυκνότητας (HDL και LDL, αντίστοιχα) για διαφορετικές θερμοκρασίες. (α) Στους 126 K, οι σταυροί αντιστοιχούν στις μετρήσεις κατά το μετασχηματισμό του HDL σε LDL, υποδεικνύοντας ότι η χαλάρωση στο LDL είναι πιο αργή από το HDL. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στις διηλεκτρικές απώλειες της γλυκερόλης στους 196 K, για σύγκριση. (β) Ο μετασχηματισμός του LDL στον κυβικό πάγο (αστερίσκοι) λαμβάνει χώρα πάνω από τους 151 K και οι διηλεκτρικές καμπύλες μετατοπίζονται σε χαμηλότερες συχνότητες. Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [94].

1.6.2 Δυναμική του υγρού νερού και του πάγου απουσία περιορισμού

Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το υψηλότερο όριο της περιοχής "no man's land", το νερό βρίσκεται στην υγρή φάση, η οποία είναι είτε σταθερή (για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο τήξης), είτε μετασταθής όταν πρόκειται για το υποψυγμένο υγρό. Η δυναμική του υγρού

νερού έχει μελετηθεί στο παρελθόν από διάφορες ομάδες. Σε θερμοκρασία δωματίου εμφανίζεται ένας κύριος μηχανισμός χαλάρωσης, σε συχνότητα ~ 20 GHz, ο οποίος έχει χαρακτηριστικά χαλάρωσης Debye⁴⁸ (Σχήμα 1.32) και η προέλευσή του είναι αμφιλεγόμενη.¹⁰⁹ Παλαιότερα αναφέρθηκε ότι ο μηχανισμός Debye αντικατοπτρίζει τον α -μηχανισμό.^{110–112} Ωστόσο, ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ότι ο μηχανισμός Debye έχει προέλευση όμοια με των αλκοολών, δηλαδή σχετίζεται με υπερμοριακές δομές λόγω υδρογονικών δεσμών.^{113–116}

Σε συχνότητες υψηλότερες από εκείνη του κυρίαρχου μηχανισμού (~ 20 GHz) ανιχνεύονται επιπλέον διηλεκτρικές απώλειες υποδηλώνοντας τη χαλάρωση ενός πιο γρήγορου μηχανισμού.^{109,117} Δεδομένου ότι ο κυρίαρχος, πιο αργός μηχανισμός Debye σχετίζεται με υπερμοριακές δομές λόγω υδρογονικών δεσμών, ο πιο γρήγορος αντικατοπτρίζει τον α -μηχανισμό, δηλαδή τη δυναμική μεμονωμένων μορίων νερού. Σε ακόμη μεγαλύτερες συχνότητες ανιχνεύονται δονητικοί μηχανισμοί χαλάρωσης (Boson peak, Σχήμα 1.32).



Σχήμα 1.32. Διηλεκτρική διαπερατότητα (α) και διηλεκτρικές απώλειες (β) του νερού σε επιλεγμένες θερμοκρασίες. Οι διακεκομμένες και συνεχείς γραμμές είναι τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Debye και Cole – Davidson (CD), αντίστοιχα. Στο ένθετο παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές απώλειες του νερού σε θερμοκρασία 350 K, μαζί με τα αποτελέσματα της προσαρμογής πειραματικών δεδομένων. Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [109].

Σύμφωνα με τους Πορον κ.ά., ο μηχανισμός τύπου Debye σχετίζεται με τη μετακίνηση ατελειών εντός του δικτύου υδρογονικών δεσμών.¹¹⁷ Οι απώλειες κατηγοριοποιούνται σε δύο

μεγάλες ομάδες: τις ατέλειες προσανατολισμού (ή δομής) και τις ιοντικές ατέλειες. Στην πρώτη κατηγορία, η κίνηση των ατελειών προκύπτει από τη ρήξη ορισμένων δεσμών υδρογόνου και τη δημιουργία νέων.¹¹⁸ Στη δεύτερη κατηγορία, οι ατέλειες είναι αποτέλεσμα της κίνησης H_3O^+ και OH^- .¹¹⁹ Στις υψηλότερες συχνότητες των διηλεκτρικών απωλειών, η απόκλιση από το νόμο Debye ($\log \epsilon'' \propto f^{-1}$, όπου f είναι η συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου) αποδίδεται σε μια καθολική διακύμανση του ίδιου δικτύου υδρογονικών δεσμών, η οποία εμφανίζεται ευκρινώς και στα φάσματα Raman.¹¹⁷

Κατά την ψύξη, καθώς οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης προσεγγίζουν την περιοχή "no man's land" (Σχήμα 1.26), το υποψυγμένο νερό κρυσταλλώνεται αυθόρμητα μέσω του μηχανισμού της ομοιογενούς πυρηνογένεσης. Σε ατμοσφαιρική πίεση, το νερό απουσία περιορισμού (bulk) κρυσταλλώνεται σχεδόν πάντα στον εξαγωνικό πάγο, I_h . Ενδείξεις για φυσικά σχηματισμένο κυβικό πάγο, I_c , έχουν βρεθεί μόνο στην ανώτερη ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, ο Whalley πρότεινε ότι η γνωστή άλως του Scheiner γύρω από τον ήλιο ή τη σελήνη προκαλείται από το φως που διέρχεται υπό γωνία ελάχιστης απόκλισης μέσω των οκταεδρικών κρυστάλλων του I_c .¹²⁰ Το 2015, οι Suzuki κ.ά.³⁴ έδειξαν για πρώτη φορά ότι ο κυβικός πάγος μπορεί να σχηματιστεί σε ατμοσφαιρική πίεση, όταν το νερό βρίσκεται υπό περιορισμό (βλ. ενότητα 1.6.3).

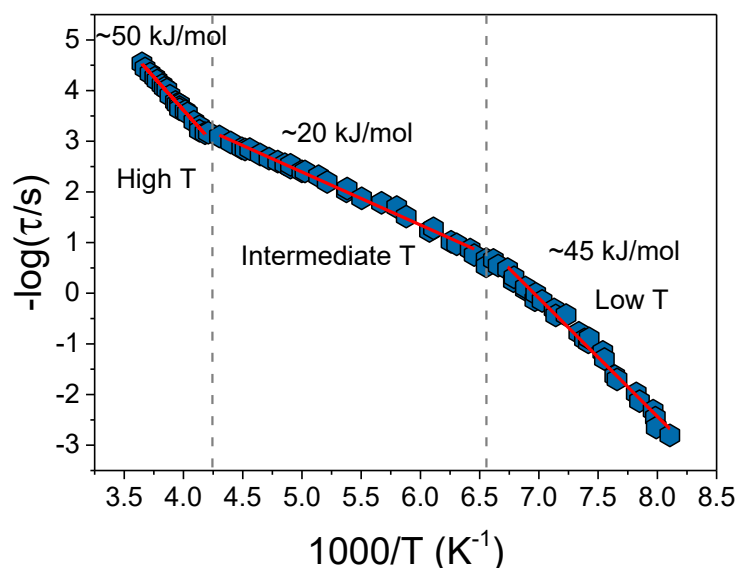
Ο κύριος μηχανισμός της διηλεκτρικής χαλάρωσης του εξαγωνικού πάγου και η θερμοκρασιακή του εξάρτηση περιγράφονται παρακάτω. Οι Johari και Jones¹²¹ μελέτησαν τη δυναμική του εξαγωνικού πάγου και εξήγαγαν τους χρόνους χαλάρωσης του αντίστοιχου μηχανισμού (Σχήμα 1.33). Οι χρόνοι χαλάρωσης του εξαγωνικού πάγου εμφανίζουν δύο αλλαγές στη θερμοκρασιακή τους εξάρτηση (crossovers), στους ~ 235 K και ~ 148 K. Επομένως, παρατηρούνται τρεις διακριτές περιοχές στο διάγραμμα των χρόνων χαλάρωσης (υψηλών, ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών), οι οποίες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης.

Σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος του εξαγωνικού πάγου δε λαμβάνει χώρα κάποια μετάβαση φάσης.¹²² Συνεπώς, οι μεταβολές της θερμοκρασιακής εξάρτησης των χρόνων χαλάρωσης δεν οφείλονται σε δομικές αλλαγές. Επομένως, στις θερμοκρασίες των μεταβολών (crossovers) αλλάζει η διηλεκτρική συμπεριφορά του πάγου. Ο Bjerrum πρότεινε ένα μηχανισμό προσανατολισμού για τη διηλεκτρική χαλάρωση και την αγωγιμότητα του εξαγωνικού πάγου.¹²³ Σύμφωνα με το μοντέλο του Bjerrum, δημιουργούνται δύο ειδών ατέλειες προσανατολισμού, όταν κάποια τοπική θερμική ενέργεια οδηγεί στην περιστροφή του μορίου του νερού γύρω από έναν άξονα $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Επομένως, δημιουργούνται ένα ζεύγος $\text{O}\cdots\text{O}$ όπου απουσιάζει ένα υδρογόνο (ατέλεια L) και ένα ζεύγος γειτονικών υδρογόνων, $\text{O}-\text{H}-\text{H}-\text{O}$

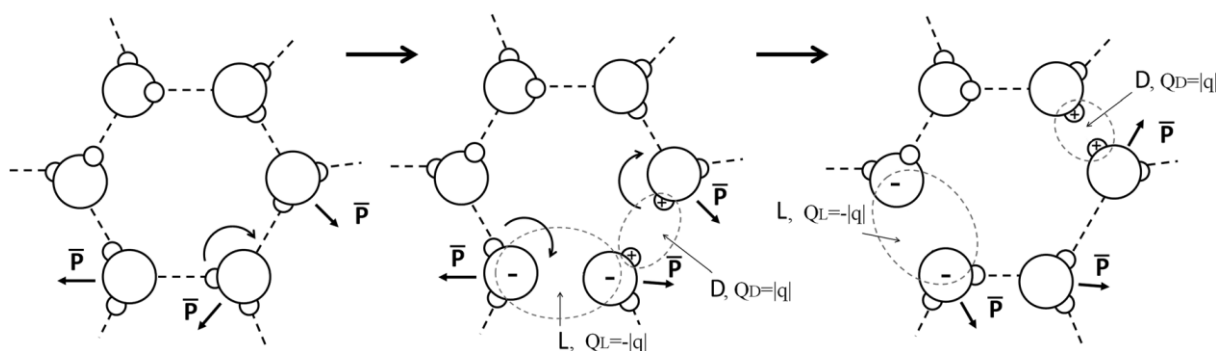
(ατέλεια D). Η διαδικασία της δημιουργίας των ατελειών L και D απεικονίζεται στο Σχήμα 1.34 και περιγράφεται σύμφωνα με τους Johari και Whalley από τη σχέση



όπου N είναι ένας κανονικός δεσμός O–H...O.¹²⁴



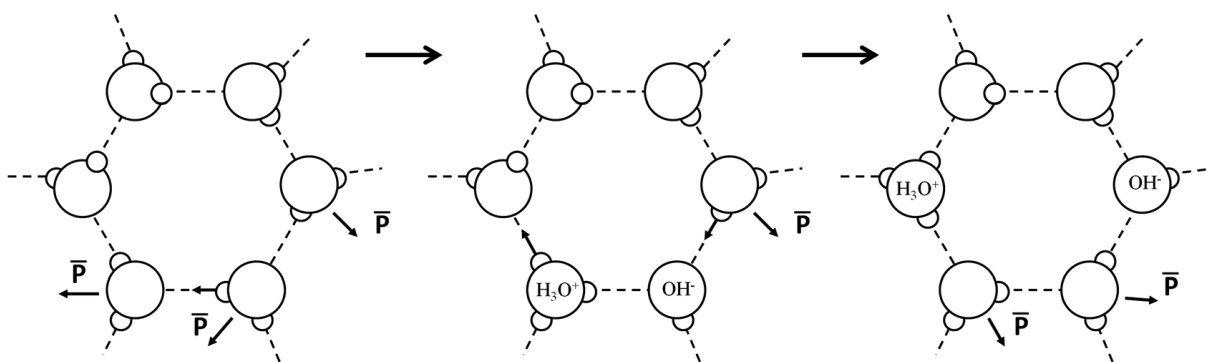
Σχήμα 1.33. Διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης του εξαγωνικού πάγου D₂O. Τα δεδομένα προέρχονται από την αναφορά [121].



Σχήμα 1.34. Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας και μετακίνησης ενός ζεύγους ατελειών L και D στον εξαγωνικό πάγο με μεταβολές στη διεύθυνση της διπολικής ροπής (\bar{p}) των μορίων του νερού. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [125].

Οι Ρορον κ.ά., σε μια θεωρητική τους μελέτη για το crossover στις υψηλές θερμοκρασίες,¹²⁵ πρότειναν την ύπαρξη *ιοντικών* ατελειών πέραν των *προσανατολιστικών* ατελειών L και D. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με πειραματικά δεδομένα που δείχνουν συσχέτιση του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας και των διηλεκτρικών απωλειών. Οι ιοντικές ατέλειες στον πάγο προκύπτουν από τη δημιουργία ζευγών H₃O⁺ και OH⁻, όταν ένα πρωτόνιο μεταπηδά από την κανονική του θέση σε μια άλλη ενός γειτονικού

μορίου (Σχήμα 1.35). Το πλεονάζον πρωτόνιο που προκύπτει διαχέεται στο δίκτυο υδρογονικών δεσμών μέσω του σχηματισμού και της ρήξης ομοιοπολικών δεσμών, φαινόμενο γνωστό ως "μηχανισμός Grotthuss".^{126,127} Με όμοιο μηχανισμό μετακινείται και η ατέλεια OH^- . Σύμφωνα με τον Ρορον και τους συνεργάτες του, η μεταβολή (crossover) στη θερμοκρασία $T_{cross,1} \sim 235 \text{ K}$ καθορίζεται από το μηχανισμό πόλωσης. Για $T > T_{cross,1}$ ο μηχανισμός χαλάρωσης του πάγου αντικατοπτρίζει την προσανατολιστική διάχυση των ατελειών Bjerrum L – D. Στη θερμοκρασία $T_{cross,1}$ η διηλεκτρική χαλάρωση του πάγου αλλάζει και για τις ενδιάμεσες θερμοκρασίες ($T_{cross,2} < T < T_{cross,1}$) κυριαρχείται από τη διάχυση ενδογενών ιοντικών ατελειών $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$.¹²⁵



Σχήμα 1.35. Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας και μετακίνησης ενός ζεύγους ιοντικών ατελειών $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ στον εξαγωνικό πάγο με μεταβολές στη διεύθυνση της διπολικής ροπής των μορίων του νερού. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [125].

Όσον αφορά τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, κάτω από τη δεύτερη μετάβαση ($T < T_{cross,2}$), οι χρόνοι χαλάρωσης του πάγου διαφέρουν σημαντικά μεταξύ διαφορετικών μελετών, ανάλογα με την πειραματική διαδικασία, την προετοιμασία των δειγμάτων και τα πρωτόκολλα θερμοκρασίας των διηλεκτρικών μετρήσεων που ακολουθήθηκαν.^{124,125} Οι Johari και Whalley αναφέρουν πως η διαφορά των χρόνων χαλάρωσης στις χαμηλές θερμοκρασίες αποδίδεται στις διαφορετικές ατέλειες των συστημάτων λόγω προσμίξεων.¹²⁴ Για την ερμηνεία της θεώρησαν εξωτερικές προσμίξεις που δημιουργούν ατέλειες τύπου L και D σύμφωνα με τις σχέσεις



όπου R_2 και R_3H είναι τα κέντρα χημικών ή φυσικών προσμίξεων που δημιουργούν τις ατέλειες L και D, αντίστοιχα. Θεωρώντας τις παραπάνω εξωτερικές προσμίξεις, και οι τρεις σχέσεις, από την εξ. (1.1) έως την εξ. (1.3), συνεισφέρουν στη δυναμική του πάγου. Όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός αλλάζει με τη θερμοκρασία, παρατηρούνται αλλαγές στη θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης του πάγου (crossovers) στις θερμοκρασίες $T_{cross,1}$ και

$T_{cross,2}$. Η μετάβαση από τις ενδιάμεσες στις χαμηλές θερμοκρασίες ($T_{cross,2}$) είναι σταδιακή καθώς η δυναμική σε αυτές τις θερμοκρασιακές περιοχές περιγράφεται από τις τρεις εξισώσεις, (1.1), (1.2) και (1.3). Η εξήγηση των Johari και Whalley περιγράφει τη γενική εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης, παρά το γεγονός ότι βασίζεται σε άγνωστες πηγές προσμίξεων.

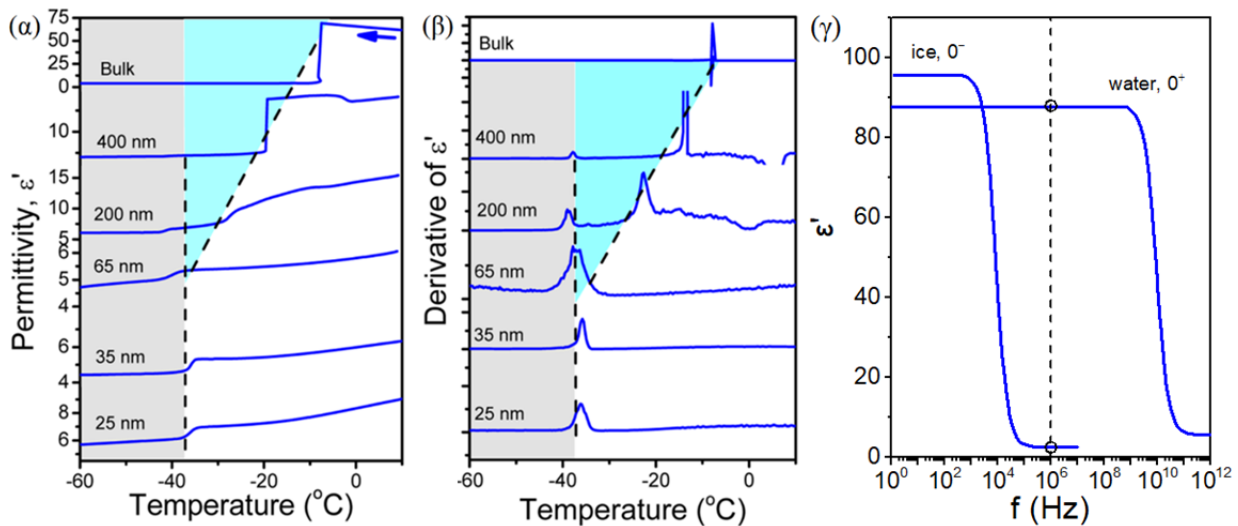
1.6.3 Ιδιότητες και δομή του νερού υπό περιορισμό

Η μελέτη των ιδιοτήτων του νερού στην "απαγορευμένη" περιοχή μεταξύ $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ καθίσταται δυνατή όταν το νερό βρίσκεται υπό μαλακό ή σκληρό περιορισμό, δηλ. σε διαλύματα ή σε νανοπόρους, αντίστοιχα.¹²⁸ Τόσο η κρυστάλλωση όσο και η δυναμική του νερού έχουν μελετηθεί σε πληθώρα περιοριστικών μέσων από μη οργανωμένες πορώδεις μήτρες, όπως υδρογέλη πυριτίας (silica hydrogels),¹²⁹ ύαλο Vycor,¹³⁰ οξείδιο του γραφίτη (graphite oxide),¹³¹ μπετόν¹³² ή συστατικά του (C-S-H gel)¹³³ κ.λπ., μέχρι καλά οργανωμένες μήτρες, όπως πορώδη αλουμίνα^{34,134,135} και μεσοπορώδη πυριτία¹³⁶⁻¹⁴¹ καθώς και σε μοριακά κόσκινα.¹⁴²

Η μέτρηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αποτελεί ευαίσθητη μέθοδο για τη μελέτη της κρυστάλλωσης και των δομικών ιδιοτήτων του νερού.^{34,134,136,137} Οι Suzuki κ.ά. μελέτησαν την κρυστάλλωση του νερού σε πόρους αλουμίνας με διαμέτρους από 400 έως 25 nm, μετρώντας τη διηλεκτρική διαπερατότητά του κατά την ψύξη και τη θέρμανση για μία σταθερή συχνότητα του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Στη συνέχεια, ταυτοποίησαν την κρυσταλλική δομή του νερού με περίθλαση ακτίνων X.³⁴ Η διηλεκτρική διαπερατότητα του νερού απουσία περιορισμού αλλά και στους πόρους αλουμίνας παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.36α συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η απότομη μείωση της διηλεκτρικής διαπερατότητας υποδηλώνει την κρυστάλλωση του νερού, καθώς τα δίπολα εμφανίζουν μειωμένη κινητικότητα. Οι μεταβάσεις φάσεων είναι πιο ευδιάκριτες στην απεικόνιση της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία (Σχήμα 1.36β). Απουσία περιορισμού, το νερό κρυσταλλώθηκε μέσω ετερογενούς πυρηνογένεσης, σε θερμοκρασία $\sim -8\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η διηλεκτρική διαπερατότητα έλαβε την τιμή του εξαγωνικού πάγου για υψηλές συχνότητες, $\epsilon'_{\infty} \sim 3.2$.¹²⁴ Η εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας του πάγου και του νερού συναρτήσει της συχνότητας παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.36γ.

Υπό περιορισμό, η θερμοκρασία της ετερογενούς κρυστάλλωσης (όπου δημιουργείται εξαγωνικός πάγος, I_h) μειώθηκε, καθώς μίκρυνε η διάμετρος των πόρων. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε μία δεύτερη πτώση της διηλεκτρικής διαπερατότητας που υποδηλώνει την κρυστάλλωση μέσω του μηχανισμού ομοιογενούς πυρηνογένεσης, ο οποίος γίνεται κυρίαρχος για διαμέτρους $< 200\text{ nm}$ και δεν εμφανίζει ιδιαίτερη θερμοκρασιακή

εξάρτηση. Στους μικρότερους πόρους, όπου κυριαρχεί η ομοιογενής πυρηνογένεση, το νερό κρυσταλλώθηκε στον κυβικό πάγο (I_c). Ο κυβικός πάγος, που παρατηρήθηκε υπό περιορισμό – για πρώτη φορά σε ατμοσφαιρική πίεση – παρέμεινε σταθερός κατά τη θέρμανση, μέχρι την τήξη του.

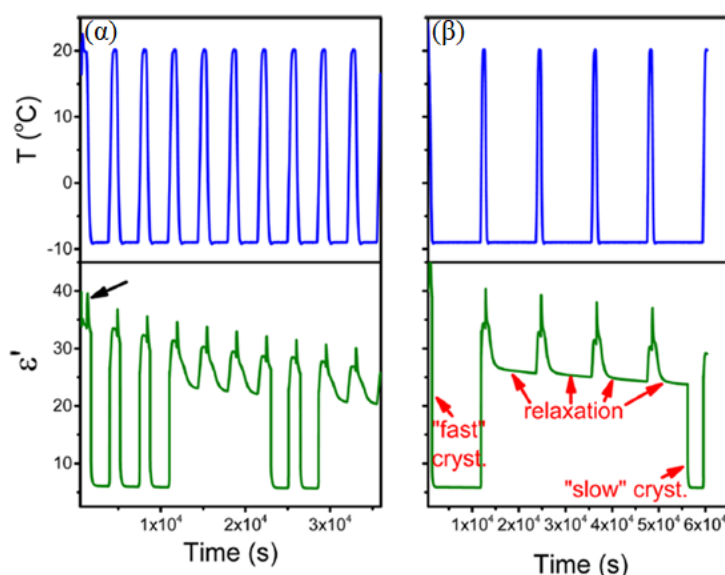


Σχήμα 1.36. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας (α) και της αντίστοιχης παραγώγου ως προς τη θερμοκρασία (β) του νερού απουσία περιορισμού (bulk) και σε πόρους αλουμίνας, κατά την ψύξη με ρυθμό $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, για συχνότητα του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου 1 MHz. Οι γκρι και γαλάζιες περιοχές αντιστοιχούν στο σχηματισμό πάγου μέσω ομοιογενούς και ετερογενούς πυρηνογένεσης, αντίστοιχα. Τα δεδομένα προέρχονται από την αναφορά [34]. (γ) Εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας του πάγου (αριστερά) και του νερού (δεξιά) στους 0°C συναρτήσει της συχνότητας. Το σχήμα αναπαράχθηκε από την αναφορά [143].

Ο ρυθμός ψύξης του νερού σε πόρους 200 nm βρέθηκε να είναι καθοριστικός για το μηχανισμό της πυρηνογένεσης. Η αύξηση του ρυθμού ψύξης οδήγησε σε αύξηση του βαθμού ομοιογενούς κρυστάλλωσης, ενώ για αρκετά χαμηλό ρυθμό ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) το νερό κρυσταλλώθηκε αποκλειστικά λόγω ετερογενειών. Αντίθετα, στους μικρότερους πόρους (35 και 25 nm) το νερό κρυσταλλώθηκε ομοιογενώς, ανεξάρτητα από το ρυθμό ψύξης. Η εξάρτηση των μηχανισμών κρυστάλλωσης από το ρυθμό ψύξης στους μεγάλους πόρους οδήγησε στη μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης υπό περιορισμό, από την ίδια ομάδα.¹³⁴

Στην τελευταία μελέτη,¹³⁴ η διηλεκτρική διαπερατότητα του νερού σε πόρους αλουμίνας διαμέτρου 400 nm μετρήθηκε κατά την απότομη ψύξη από τους 20°C στην τελική θερμοκρασία των -9°C , όπου το δείγμα παρέμεινε για διαφορετικά χρονικά διαστήματα και στη συνέχεια θερμάνθηκε, επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία για αρκετούς κύκλους (Σχήμα 1.37). Κατά την ψύξη, λόγω της ανωμαλίας της πυκνότητας του νερού, η διηλεκτρική διαπερατότητα του συστήματος εμφάνισε μία κορυφή (μαύρο βέλος στο Σχήμα 1.37α). Η

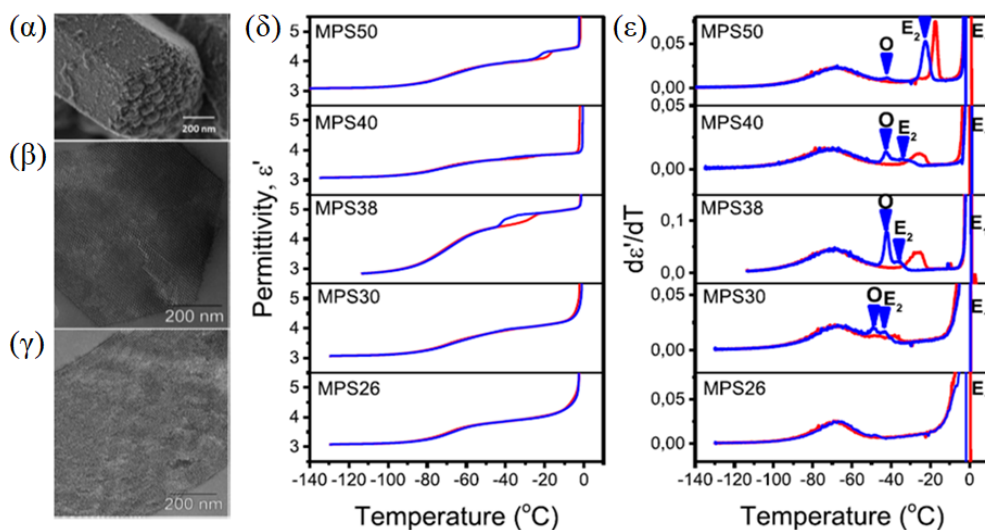
καμπύλη της διηλεκτρικής διαπερατότητας του συστήματος υποδήλωσε ότι η ετερογενής κρυστάλλωση του νερού είναι στοχαστικό φαινόμενο. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το νερό κρυσταλλώθηκε αμέσως μόλις έφτασε στην ελάχιστη θερμοκρασία ("γρήγορη" κρυστάλλωση), ενώ σε κάποιες άλλες περιπτώσεις χρειάστηκε περισσότερο χρόνο ("αργή" κρυστάλλωση), όπως στην τελευταία περίπτωση στο Σχήμα 1.37β. Η κρυστάλλωση του νερού επετεύχθη ταυτόχρονα σε όλους τους πόρους, γεγονός που υποδεικνύεται από την ίδια ελάχιστη τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας στη χαμηλή θερμοκρασία για κάθε κύκλο. Κατά την απουσία της γρήγορης κρυστάλλωσης, πριν από την αργή κρυστάλλωση παρατηρήθηκε η χαλάρωση (relaxation) του υποψυγμένου νερού. Για την ετερογενή κρυστάλλωση του νερού στους πόρους 400 nm βρέθηκε μια περιοχή μεταστάθειας στο θερμοκρασιακό εύρος από ~ -8 °C έως ~ -11 °C, όπου το νερό κρυσταλλώθηκε μόνο σε ορισμένες επαναλήψεις απότομης ψύξης. Αντίστοιχα, για πόρους διαμέτρου 25 nm η ομοιογενής κρυστάλλωση του νερού βρέθηκε να είναι επίσης στοχαστική, αλλά με μικρότερο εύρος μεταστάθειας (~ 0.4 °C).



Σχήμα 1.37. Θερμοκρασιακά προφίλ (πάνω) και διηλεκτρική διαπερατότητα (κάτω) του νερού σε πόρους αλουμίνας με διάμετρο 400 nm, για διαδοχικούς κύκλους ψύξης στους -9 °C στη συχνότητα 1 MHz, για διαφορετικά χρονικά μεσοδιαστήματα: 40 min (α) ή 3 h (β). Το μαύρο βέλος στο (α) υποδεικνύει την ανωμαλία της πυκνότητας του νερού, ενώ τα κόκκινα στο (β) τη "γρήγορη" κρυστάλλωση ("fast" crystallization) τη χαλάρωση (relaxation) και την αργή κρυστάλλωση ("slow" crystallization). Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [134].

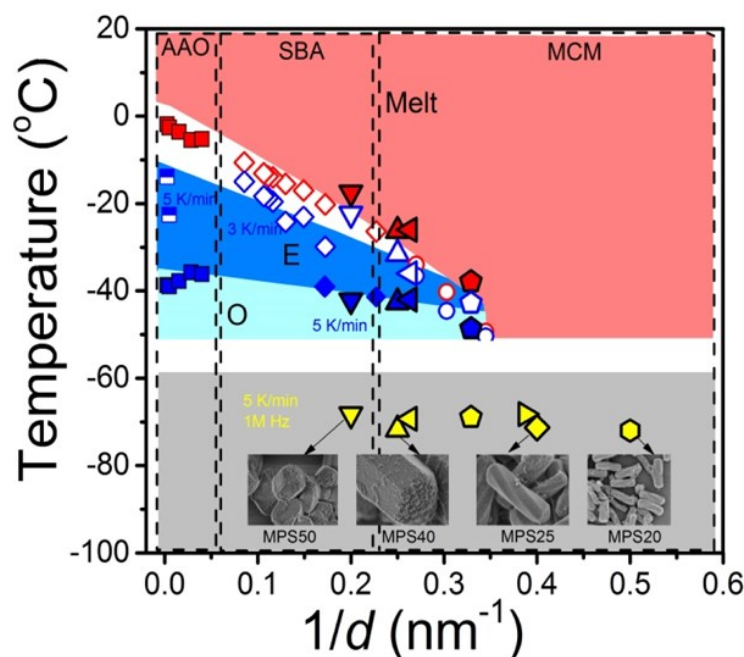
Σε μεταγενέστερη μελέτη,¹³⁷ οι Yao κ.ά. μελέτησαν την κρυστάλλωση του νερού σε ομοιογενή διαλύματα με σωματίδια μεσοπορώδους πυριτίας (mesoporous silica particles, MSP) (Σχήμα 1.38α,β,γ) με διαμέτρους από 5.0 έως 2.0 nm. Κατά την ψύξη των διαλυμάτων για πόρους με διάμετρο μεγαλύτερη των 2.6 nm (Σχήμα 1.38δ), παρατηρήθηκαν τρεις

διαδοχικές μειώσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Οι μεταβολές διακρίθηκαν καλύτερα ως κορυφές στην παράγωγο της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία (Σχήμα 1.38ε). Η πρώτη κορυφή στους $\sim 0^\circ\text{C}$ (E_1) αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση του καθαρού νερού, έξω από τους πόρους των MPS, λόγω ετερογενούς πυρηνογένεσης. Η δεύτερη αντιστοιχεί στην ετερογενή κρυστάλλωση (E_2) του νερού στο εσωτερικό των πόρων, η οποία εμφανίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες καθώς μειώνεται η διάμετρος των πόρων. Τέλος, η κορυφή στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες (από -42 έως -48°C) υποδεικνύει την ομοιογενή κρυστάλλωση του νερού στο εσωτερικό των πόρων. Για πόρους μικρότερους από 2.6 nm, δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή που να υποδηλώνει κρυστάλλωση. Η πλήρης καταστολή της κρυστάλλωσης του νερού καθιστά δυνατή τη μελέτη του στην περιοχή no man's land. Η ευρεία κορυφή στους $\sim -67^\circ\text{C}$ που παρατηρήθηκε σε όλους τους πόρους τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά τη θέρμανση αντιστοιχεί στη χαλάρωση του διεπιφανειακού νερού, όπως θα περιγραφεί στην επόμενη ενότητα. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης αλλά και προηγούμενων μελετών για άλλα περιοριστικά μέσα συνοψίζονται στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του νερού υπό περιορισμό, στο Σχήμα 1.39.



Σχήμα 1.38. (α) Εικόνα ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των MPS διαμέτρου 5.0 nm. (β, γ) Αντίστοιχες εικόνες ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής ανάλυσης (HR-TEM). (δ) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας των διαλυμάτων νερού/MPS με διαφορετικές διαμέτρους κατά την ψύξη (μπλε καμπύλες) και τη θέρμανση (κόκκινες καμπύλες) με ρυθμό $5^\circ\text{C}/\text{min}$ σε συχνότητα 1 MHz. (ε) Αντίστοιχη παράγωγος της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία. Τα γράμματα O και E υποδηλώνουν την κρυστάλλωση μέσω ομοιογενούς και ετερογενούς πυρηνογένεσης, αντίστοιχα. Τα E_1 και E_2 υποδεικνύουν την ετερογενή κρυστάλλωση έξω και μέσα στους πόρους. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [137].

Κατά τη θέρμανση του νερού με MPS με διαμέτρους > 2.6 nm, παρατηρήθηκαν δύο κορυφές τήξης, ενώ για διάμετρο 2.6 nm μόνο μία. Οι κορυφές τήξης στις χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες αντιστοιχούν στην τήξη των κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν μέσω ομοιογενούς και ετερογενούς πυρηνογένεσης, αντίστοιχα. Η απουσία κορυφών O/E₂ στους πόρους 2.6 nm, επιβεβαιώνει ότι η κρυστάλλωση E₂ συμβαίνει μέσα στους πόρους.

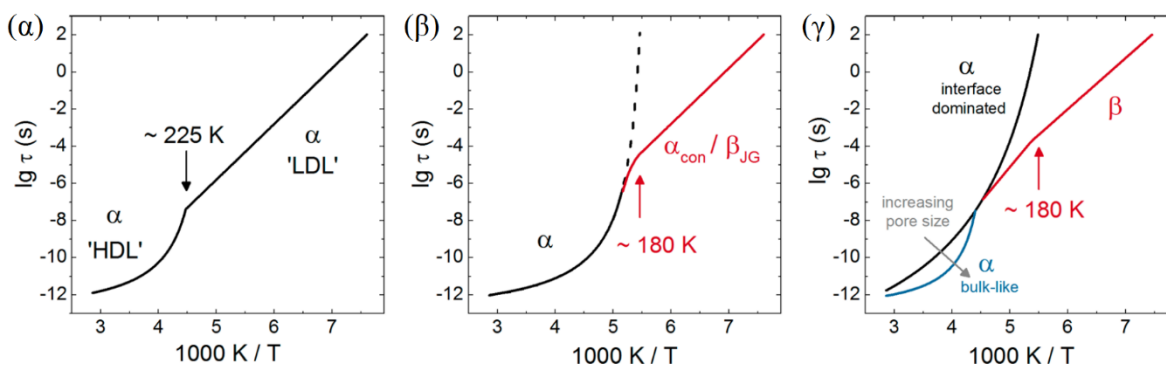


Σχήμα 1.39. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του νερού υπό περιορισμό σε διαφορετικά μέσα, δηλ. θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Τα δεδομένα προέρχονται από μελέτες της κρυστάλλωσης του νερού μέσα σε πόρους αλουμίνας³⁴ (τετράγωνα), σε πόρους MCM/SBA¹³⁸ (ανοιχτά σύμβολα), και σε μεσοπορώδη πυριτία (MPS,¹³⁷ μεγαλύτερα σύμβολα). Τα μπλε σύμβολα αντιστοιχούν στην ψύξη ενώ τα κόκκινα στη θέρμανση. Οι περιοχές με κόκκινο, μπλε και γαλάζιο υποδεικνύουν, αντίστοιχα, την υγρή φάση και την κρυστάλλωση του νερού μέσω ετερογενούς (E) και ομοιογενούς (O) πυρηνογένεσης. Η γκρι περιοχή αντιστοιχεί σε ένα κλάσμα υγρού νερού που βρίσκεται μέσα στους πόρους. Τα κίτρινα σύμβολα υποδεικνύουν τη χαλάρωση του μη κρυσταλλωμένου νερού στη μεσοπορώδη πυριτία, όπως προέκυψε από διηλεκτρικές μετρήσεις σε συχνότητα 1 MHz. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [137].

1.6.4 Δυναμική του νερού υπό περιορισμό

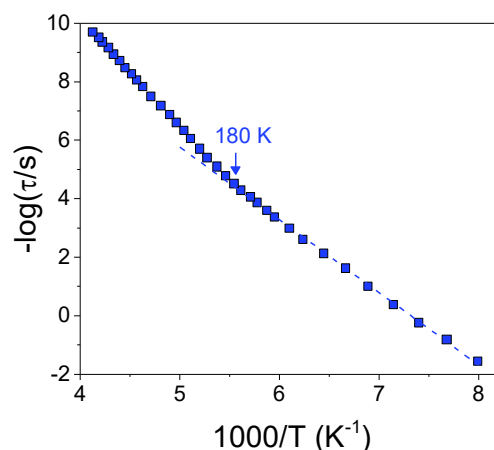
Η δυναμική του νερού υπό περιορισμό έχει μελετηθεί μέσω NMR,^{140,141,144} οιονεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων (quasi-elastic neutron scattering, QENS)¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (dielectric spectroscopy, DS).^{131,133,139,142,148} Σε μελέτες του νερού υπό περιορισμό σε μία,¹³¹ δύο^{128,139-142} ή τρεις¹³³ διαστάσεις για διάφορα μέσα γίνεται λόγος για έναν κυρίαρχο μηχανισμό, οι χρόνοι χαλάρωσης του οποίου εμφανίζουν διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση για θερμοκρασίες χαμηλότερες από μία χαρακτηριστική, γνωστή ως

θερμοκρασία μετάβασης (crossover), T_{cross} . Ανάλογα με την πειραματική μέθοδο, η μετάβαση έχει παρατηρηθεί είτε στους ~ 225 K είτε στους ~ 180 K. Για την ερμηνεία της μετάβασης έχουν προταθεί τρία σενάρια, τα οποία συνοψίζονται στο Σχήμα 1.40. Το πρώτο σενάριο (Σχήμα 1.40α) βασίζεται σε μετρήσεις QENS και NMR και σχετίζεται με την υπόθεση του κρίσιμου σημείου της μετάβασης υγρού-υγρού (liquid-liquid critical point, LLCP) του νερού, σύμφωνα με την οποία το νερό μεταβαίνει από την HDL φάση στην LDL, στη θερμοκρασία $T_{cross} \sim 225$ K.



Σχήμα 1.40. Σχηματικό διάγραμμα σε ατμοσφαιρική πίεση των διαφορετικών σεναρίων της δυναμικής συμπεριφοράς του υποψυγμένου νερού υπό περιορισμό. Το α_{con} υποδεικνύει τον α -μηχανισμό χαλάρωσης του νερού υπό περιορισμό σε διαλύματα εξαιτίας της περιορισμένης κίνησης των μορίων του νερού από τα μόρια του διαλύτη που βρίσκονται στην υαλώδη κατάσταση και το β_{JG} , το β -μηχανισμό χαλάρωσης Johari – Goldstein. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [128].

Το δεύτερο σενάριο (Σχήμα 1.40β) βασίζεται σε μετρήσεις DS. Στο Σχήμα 1.41 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από διηλεκτρικές μετρήσεις του νερού σε πόρους MCM-41 με διάμετρο ~ 2.1 nm (C10), το οποίο θεωρείται το ιδανικό σύστημα για το νερό υπό περιορισμό.^{128,139} Παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία T_{cross} είναι πιο χαμηλή από την πρώτη περίπτωση (~ 180 K) και αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη κλίμακα χρόνων. Οι χρόνοι χαλάρωσης στις υψηλές θερμοκρασίες θυμίζουν χαρακτηριστικά του γνωστού α -μηχανισμού, ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες φέρουν χαρακτηριστικά του δευτερεύοντος β -μηχανισμού. Επομένως,



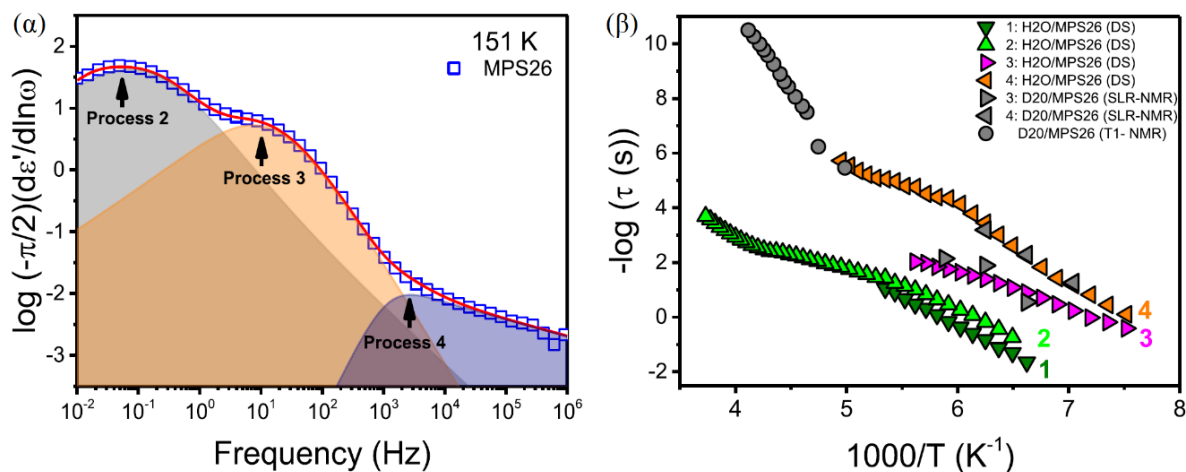
Σχήμα 1.41. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης του κύριου μηχανισμού του νερού υπό περιορισμό σε πόρους MCM-41 (C10) με διάμετρο ~ 2.1 nm. Τα δεδομένα προέρχονται από την αναφορά [139].

σύμφωνα με το δεύτερο σενάριο, το crossover υποδηλώνει τη μετάβαση από ένα μηχανισμό τύπου α σε ένα μηχανισμό τύπου β Johari – Goldstein. Η αλλαγή της συμπεριφοράς των χρόνων χαλάρωσης στη θερμοκρασία T_{cross} μπορεί να εξηγηθεί με φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους· οι χαρακτηριστικές κλίμακες μήκους της δυναμικής του νερού υπό περιορισμό αυξάνονται, έως ότου προσεγγίσουν το μέγεθος των πόρων, όπου παύουν να αναπτύσσονται περαιτέρω.

Τέλος, το τρίτο σενάριο (Σχήμα 1.40γ) βασίζεται σε μετρήσεις ^2H NMR για το βαρύ νερό (D_2O) σε μεσοπορώδη πυριτία^{140,141} και προβλέπει δύο μεταβάσεις, στους ~ 225 K και στους ~ 180 K. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από ~ 225 K οι απόλυτες τιμές και η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης εξαρτώνται από το βαθμό περιορισμού. Καθώς μεγαλώνει το μέγεθος των πόρων ο συντελεστής ευθραυστότητας (fragility) αυξάνεται, όπως υποδεικνύεται από το γκρι βέλος στο Σχήμα 1.40γ. Στις μετρήσεις ^2H NMR^{140,141} παρατηρήθηκε η δημιουργία μιας ποσότητας πάγου κοντά στην T_{cross} . Κατά συνέπεια, το υγρό νερό περιορίζεται πιο ισχυρά μεταξύ του πάγου και των τοιχωμάτων των πόρων και η δυναμική του κυριαρχείται από επιφάνειες θυμίζοντας περιπτώσεις περιορισμού σε μία διάσταση (όπως π.χ. στην επιφάνεια πρωτεϊνών), όπου οι χρόνοι χαλάρωσης εμφανίζουν μικρή απόκλιση από τη γραμμική (Arrhenius) εξάρτηση ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Σύμφωνα λοιπόν με το τρίτο σενάριο, η πρώτη μετάβαση κοντά στους 225 K αποδίδεται στη μείωση του συντελεστή ευθραυστότητας λόγω της μείωσης του διαθέσιμου όγκου εντός των πόρων κατά τη δημιουργία πάγου. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η δυναμική του (διεπιφανειακού) νερού αποκτά χαρακτηριστικά του β -μηχανισμού. Τέλος, η δεύτερη μετάβαση, στους ~ 180 K, αποδίδεται στη θερμοκρασία υάλου του διεπιφανειακού νερού.

Σε μελέτη των Yao κ.ά.¹³⁷ διερευνήθηκε η δυναμική διαλυμάτων νερού/MSP με διαμέτρους 2.6 και 5.0 nm μέσω μετρήσεων DS και NMR. Βρέθηκαν δύο μηχανισμοί χαλάρωσης που σχετίζονται με τη δυναμική του νερού μέσα στους πόρους. Στις μετρήσεις DS παρατηρήθηκαν επίσης δύο ακόμη πιο αργοί μηχανισμοί, που σχετίζονται με την πόλωση Maxwell – Wagner – Sillars (MWS) λόγω της ανομοιογένειας του συστήματος (process 1) και με τη δυναμική του πάγου έξω από τους πόρους MSP (process 2, Σχήμα 1.42α). Οι μηχανισμοί 2, 3 και 4 απεικονίζονται στο διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης (Σχήμα 1.42β), όπου συγκρίνονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις DS για διάλυμα νερού με MPS διαμέτρου 2.6 nm και από τις μετρήσεις ^2H NMR SLR και STE του D_2O σε όμοιο διάλυμα. Τα αποτελέσματα από τις διαφορετικές τεχνικές βρίσκονται σε καλή συμφωνία μεταξύ τους. Από τις μετρήσεις DS και NMR, οι μηχανισμοί 3 και 4 αποδόθηκαν στη χαλάρωση δύο διαφορετικών κλασμάτων νερού με ξεχωριστή δυναμική μέσα στους πόρους. Συγκεκριμένα, ο πιο γρήγορος μηχανισμός (process 4), λόγω της μικρότερης έντασής του, αποδόθηκε στο νερό που βρίσκεται κοντά στα τοιχώματα των πόρων (δηλ. διεπιφανειακό νερό), ενώ ο πιο αργός μηχανισμός (process 3)

αποδόθηκε στη δυναμική του νερού στο εσωτερικό των πόρων, το οποίο εμφανίζει πιο αργή δυναμική. Επίσης, παρατηρείται ότι οι χρόνοι χαλάρωσης του πιο γρήγορου μηχανισμού (process 4) εμφάνισαν διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση πάνω και κάτω από τους ~ 215 K, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες του νερού σε άλλα μέσα μεσοπορώδους πυριτίας.^{140,141}



Σχήμα 1.42. (α) Παράγωγος της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς το λογάριθμο της γωνιακής συχνότητας συναρτήσει της συχνότητας του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου για μίγμα νερού με σωματίδια μεσοπορώδους πυριτίας διαμέτρου 2.6 nm στη θερμοκρασία των 151 K. Οι καμπύλες με γκρι, πορτοκαλί και μπλε χρώμα είναι τρεις συναρτήσεις Havriliak – Negami που αντιστοιχούν στους διαφορετικούς μηχανισμούς χαλάρωσης, το άθροισμα των οποίων περιγράφεται από την κόκκινη γραμμή. (β) Διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης των διαφορετικών μηχανισμών του νερού στους πόρους MPS με διάμετρο 2.6 nm που προέκυψαν από μετρήσεις DS. Για σύγκριση παρουσιάζονται επίσης και τα αποτελέσματα από μετρήσεις ^2H NMR SLR (κύκλοι) και STE (αριστερά και δεξιά γκρι τρίγωνα) του D_2O σε όμοιο διάλυμα. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [137].

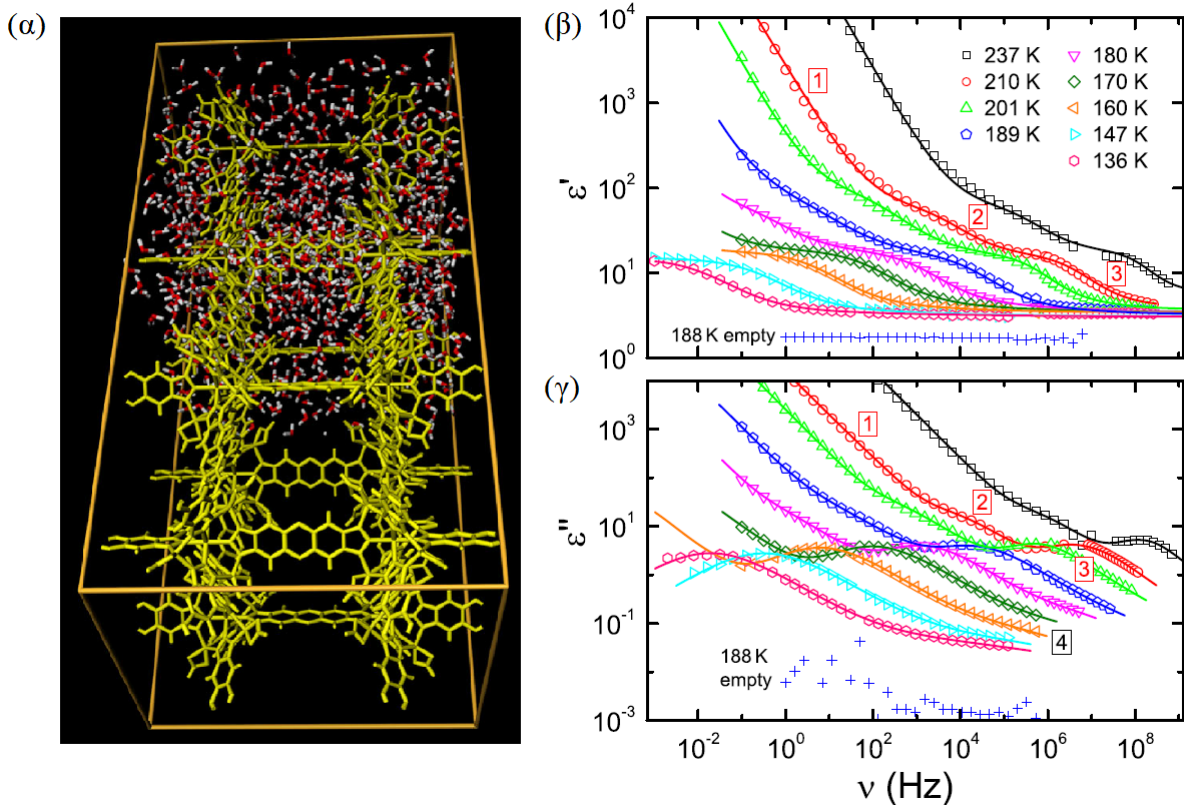
Ενώ οι δύο τεχνικές, DS και NMR, όσον αφορά την προέλευση του μηχανισμού 4 (δυναμική του νερού στη διεπιφάνεια με τους πόρους) ήταν σύμφωνες, για την προέλευση του μηχανισμού 3 προτάθηκαν δύο διαφορετικά σενάρια. Στο πρώτο σενάριο, λόγω της απουσίας κρυστάλλωσης του νερού μέσα στους πόρους με διάμετρο 2.6 nm (Σχήμα 1.39), ο μηχανισμός 3 αποδόθηκε στη δυναμική υγρού νερού στο εσωτερικό των πόρων. Αντίθετα, στο δεύτερο σενάριο, το οποίο ενισχύεται από τις ίδιες και παλαιότερες μετρήσεις NMR,^{140,141} θεωρήθηκε ότι ο μηχανισμός 3 οφείλεται σε ένα ποσοστό άμορφου πάγου που δημιουργείται κατά την ψύξη, με ασταθείς πυρήνες που βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό νερό.

1.6.5 Δυναμική του νερού υπό περιορισμό σε μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic frameworks – MOFS)

Η δυναμική του νερού μελετήθηκε επίσης σε πόρους μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (metal-organic frameworks – MOFS), που παρέχουν περιορισμό σε τρεις διαστάσεις, αλλά και για μικρότερες διαμέτρους. Για μικρότερες διαμέτρους των πόρων δεν παρατηρείται κρυστάλλωση του νερού, καθιστώντας δυνατή τη μελέτη της δυναμικής του. Επιπλέον, στους μικρότερους πόρους, τα περισσότερα μόρια του νερού βρίσκονται στη διεπιφάνεια με το περιοριστικό μέσο επιτρέποντας τη μελέτη της δυναμικής του διεπιφανειακού νερού. Σε προηγούμενες μελέτες, εκτελέστηκαν πειράματα σε περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και οδήγησαν σε αποτελέσματα που απέχουν αρκετά από εκείνα για το ιδανικό σύστημα των MCM-41 C10.¹⁴⁹⁻¹⁵² Πρόσφατα, οι Fischer κ.ά. μελέτησαν τη δυναμική του νερού σε πόρους MOFs με την ονομασία MFU-4l-HCOO, τα οποία αποτελούνται από δύο ειδών πόρους διαφορετικού μεγέθους, με διαμέτρους 1.86 και 1.15 nm.¹⁵³ Σύμφωνα με τους συγγραφείς, οι πόροι των MOFs σχηματίζουν τρισδιάστατο δίκτυο υψηλής συμμετρίας και στην περίπτωση των MFU-4l-HCOO είναι λιγότερο υδρόφιλοι σε σχέση με τα MCM-41, στις επιφάνειες των οποίων απαντάται πλήθος υδροξυλικών ομάδων. Στο πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του νερού σε πόρους MFU-4l-HCOO (Σχήμα 1.43α και β, αντίστοιχα) δεν παρατηρήθηκε κάποια απότομη αλλαγή με τη μείωση της θερμοκρασίας, γεγονός που θα υποδήλωνε την κρυστάλλωση του νερού. Στις διηλεκτρικές καμπύλες του συστήματος παρατηρήθηκαν τέσσερις μηχανισμοί χαλάρωσης.

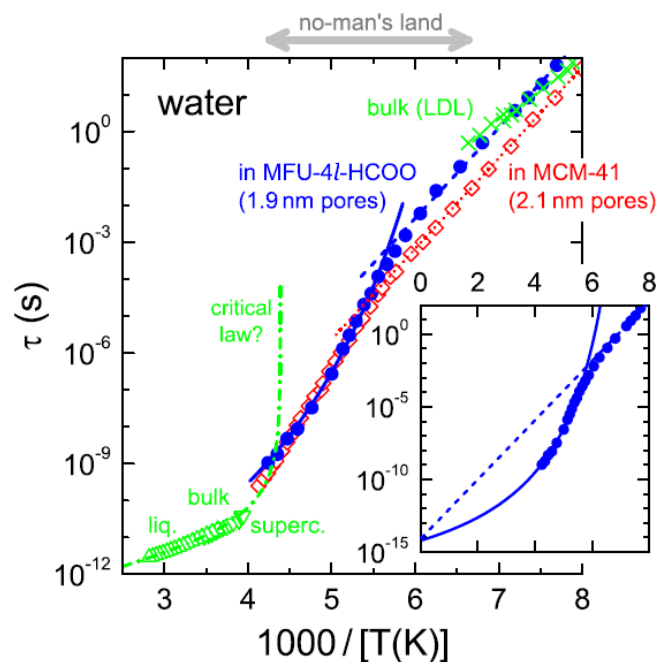
Οι πιο αργοί μηχανισμοί, 1 και 2, αποδόθηκαν, αντίστοιχα, σε πόλωση ηλεκτροδίων και πόλωση Maxwell – Wagner – Sillars (MWS) λόγω της ανομοιογένειας του συστήματος. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης του μηχανισμού 3 συγκρίθηκαν με εκείνες για το ιδανικό σύστημα του νερού σε πόρους MCM-41 (C10) διαμέτρου ~ 2.1 nm.^{128,139} Στις υψηλές θερμοκρασίες οι χαρακτηριστικές συχνότητες του μηχανισμού 3 φάνηκε να πλησιάζουν τις τιμές του υγρού και υποψυγμένου νερού απουσία περιορισμού, έξω από τα όρια της περιοχής no man's land, ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες τις τιμές του νερού χαμηλής πυκνότητας (LDL). Για τον πιο γρήγορο μηχανισμό (4) προτάθηκαν δύο πιθανές ερμηνείες: μπορεί να αντικατοπτρίζει (i) τη δυναμική του νερού στους πιο μικρούς πόρους των MFU-4l-HCOO, με διάμετρο ~ 1.2 nm, ή (ii) το β-μηχανισμό χαλάρωσης Johari – Goldstein που συνδέεται με τον κυρίαρχο α-μηχανισμό (3). Ωστόσο, η σωστή ερμηνεία της προέλευσης του πιο γρήγορου μηχανισμού ήταν αδύνατη και η συγκεκριμένη μελέτη εστίασε στον κύριο μηχανισμό, 3.

water in MFU-4l-HCOO



Σχήμα 1.43. (α) Σχηματική απεικόνιση δύο μοναδιαίων κυψελίδων MFU-4l-HCOO. Στην πάνω κυψελίδα απεικονίζεται η πλήρωσή της από τα μόρια νερού. (β) Πραγματικό και (γ) φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του νερού σε πόρους MFU-4l-HCOO συναρτήσει της συχνότητας, ν , για επιλεγμένες θερμοκρασίες. Οι αριθμοί υποδεικνύουν τους διαφορετικούς μηχανισμούς (1-3 στη θερμοκρασία των 210 K και 4 σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες). Οι σταυροί υποδεικνύουν τη συνεισφορά των άδειων MOFs, χωρίς νερό, στους 188 K. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [153].

Όπως προαναφέρθηκε, ο κύριος μηχανισμός (3) του νερού στους πόρους MFU-4l-HCOO σχετίζεται με τη δυναμική του νερού τόσο σε πόρους MCM-41 όσο και απουσία περιορισμού. Στο Σχήμα 1.44 παρουσιάζονται οι χρόνοι χαλάρωσης του κύριου μηχανισμού μαζί με βιβλιογραφικά δεδομένα για το υγρό,¹⁰⁹ το υποψυγμένο νερό,¹⁵⁴ το νερό χαμηλής πυκνότητας (LDL),⁹⁴ απουσία περιορισμού, αλλά και σε πόρους MCM-41 διαμέτρου 2.1 nm.¹³⁹ Με μια πιο λεπτομερή σύγκριση των χρόνων χαλάρωσης, παρατηρείται ότι οι χρόνοι χαλάρωσης του νερού υπό περιορισμό δεν αποτελούν τη συνέχεια των χρόνων του καθαρού νερού (απουσία περιορισμού) εντός της περιοχής no man's land. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η τελευταία παρατήρηση φαίνεται να συμφωνεί με τις αμφιλεγόμενες ιδέες ότι οι χρόνοι του καθαρού (bulk) νερού εμφανίζουν μία απότομη ανοδική πορεία εντός της no man's land κατά την υπόψυξη (πράσινη διακεκομμένη-στικτή γραμμή στο Σχήμα 1.44)¹⁵⁵ και ότι η δυναμική του νερού στους πόρους MCM-41 αντικατοπτρίζει το β -μηχανισμό του νερού.^{128,156}



Σχήμα 1.44. Διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης του νερού απουσία περιορισμού και μέσα στους πόρους MFU-4l-HCOO διαμέτρου 1.9 nm (μπλε κύκλοι). Τα πράσινα πάνω και κάτω τρίγωνα υποδεικνύουν, αντίστοιχα, τους χρόνους χαλάρωσης του υγρού¹⁰⁹ και υποψυγμένου νερού¹⁵⁴ απουσία περιορισμού. Τα πράσινα × αντιστοιχούν στους χρόνους χαλάρωσης του νερού χαμηλής πυκνότητας (LDL).⁹⁴ Οι κόκκινοι ρόμβοι είναι βιβλιογραφικά δεδομένα για το νερό σε πόρους MCM-41 διαμέτρου 2.1 nm.¹³⁹ Η περιοχή no man's land υποδεικνύεται από το διπλό γκρι βέλος. Η πράσινη διακεκομμένη-στικτή γραμμή υποδεικνύει την απότομη ανοδική πορεία των χρόνων χαλάρωσης του καθαρού νερού κατά την υπόψυξη στην κρίσιμη θερμοκρασία $T_c = 228$ K, εντός της no man's land.¹⁵⁵ Η κόκκινη στικτή γραμμή και η μπλε διακεκομμένη γραμμή στις χαμηλές θερμοκρασίες αντιστοιχούν στις εξαρτήσεις Arrhenius με ενέργεια ενεργοποίησης 46.3 kJ/mol. Το ένθετο παρουσιάζει ότι οι χρόνοι του μηχανισμού 3 ακολουθούν VFT και Arrhenius εξάρτηση πάνω και κάτω από το T_{cross} , αντίστοιχα. Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [153].

Στις υψηλές θερμοκρασίες, η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης του κύριου μηχανισμού στους πόρους MFU-4l-HCOO περιγράφηκε από την εξίσωση Vogel – Fulcher – Tammann (VFT), γνωστή για τον α -μηχανισμό υποψυγμένων υγρών. Στη θερμοκρασία $T_{cross} \sim 175$ K, η εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης από το αντίστροφο της θερμοκρασίας άλλαξε από VFT σε γραμμική (Arrhenius). Από την περιοχή της VFT εξάρτησης, προέκυψε η θερμοκρασία υάλου (για χρόνο χαλάρωσης 100 s), $T_g \approx 159$ K. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την T_{cross} η Arrhenius εξάρτηση χαρακτηρίστηκε από μία ενέργεια ενεργοποίησης ~ 46.3 kJ·mol⁻¹.

Για την ερμηνεία της αλλαγής της θερμοκρασιακής εξάρτησης των χρόνων χαλάρωσης, οι συγγραφείς βασίστηκαν στην παρακάτω υπόθεση. Ο κύριος μηχανισμός αντικατοπτρίζει τον α -μηχανισμό χαλάρωσης του νερού υπό περιορισμό, με θερμοκρασία υάλου $T_g \approx 159$ K. Στην περιοχή της VFT εξάρτησης, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι την $T_{cross} \sim 175$ K, το

μήκος συνεργατικότητας, ξ , μεγαλώνει μέχρι την τιμή της διαμέτρου των πόρων (~ 1.9 nm). Απουσία περιορισμού το ξ θα υπερέβαινε το μέγεθος των πόρων με περαιτέρω ψύξη. Ο Fischer και οι συνεργάτες του υποστηρίζουν ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την T_{cross} , ο κύριος μηχανισμός εξακολουθεί να αντικατοπτρίζει τη συνεργατική κίνηση του α -μηχανισμού. Ωστόσο, η συνεργατικότητα είναι πλέον ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, καθώς το ξ περιορίζεται από το μέγεθος των πόρων, οδηγώντας στη θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius (σενάριο #2, Σχήμα 1.40). Για τον έλεγχο της ορθότητας της παραπάνω υπόθεσης, απαιτείται σύγκριση των αποτελεσμάτων με MOFs διαφορετικών διαμέτρων.

1.7 Σκοπός της παρούσας διατριβής

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται τη μελέτη της δομής και της δυναμικής συστημάτων που σχηματίζουν εκτεταμένο δίκτυο υδρογονικών δεσμών. Στόχος είναι η κατανόηση βασικών ιδιοτήτων των υδρογονικών συστημάτων υπό περιορισμό, με *απώτερο σκοπό* την ερμηνεία ορισμένων ιδιόμορφων ιδιοτήτων τους παρουσία και απουσία περιορισμού (με χαρακτηριστικό παράδειγμα το νερό).

Η μελέτη των υδρογονικών δεσμών υπό περιορισμό είναι ένα θέμα διεπιστημονικού ενδιαφέροντος που διατρέχει τις επιστήμες, από τη βιολογία έως την επιστήμη υλικών. Σε βιολογικά συστήματα, οι υδρογονικοί δεσμοί απαντώνται ως επί το πλείστον υπό περιορισμό, π.χ. στις πρωτεΐνες και στο DNA, όπου σταθεροποιούν τις δευτεροταγείς δομές τους (α -έλικες, β -φύλλα), καθώς και σε υδατικά διαλύματα στις διεπιφάνειες των κυττάρων. Επίσης, οι δεσμοί υδρογόνου είναι σημαντικοί και στη φαρμακοβιομηχανία, καθώς οι δραστικές ουσίες των φαρμάκων διαθέτουν μία ή περισσότερες υδροξυλικές ομάδες. Όσον αφορά άλλες εφαρμογές, η διατήρηση του νερού στην άμορφη του κατάσταση, δηλ. χωρίς να κρυσταλλωθεί, είναι αναγκαία, π.χ. σε θέματα κρυοσυντήρησης (το νερό θα πρέπει να παραμένει στην *υγρή* του φάση εντός των κυττάρων). Επομένως, η μελέτη των *συνθηκών* κάτω από τις οποίες το νερό παραμένει άμορφο είναι κρίσιμη. Σήμερα γνωρίζουμε ότι το νερό μπορεί να υποψυχθεί υπό μαλακό ή σκληρό περιορισμό (δηλ. σε διαλύματα ή περιοριστικές μήτρες, αντίστοιχα). Η παραπάνω γνώση βρίσκει εφαρμογές σε αντιπαγωτικές επιφάνειες (π.χ. σε αεροδρόμια ή αεροσκάφη) ή σε κατασκευαστικά υλικά (μπετόν), όπου η καταστολή της κρυστάλλωσης του νερού είναι καθοριστικής σημασίας. Τα υπό μελέτη συστήματα της παρούσας εργασίας εστιάζουν (α) σε μια σειρά από κρυσταλλικές και άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες και (β) στο νερό.

Συγκεκριμένα, εξετάζεται αρχικά ο *πολυμορφισμός* των κρυσταλλικών κανονικών αλκοολών με μικρές αλκυλικές αλυσίδες (με αριθμό ανθράκων, n , από 6 έως 12) απουσία

περιορισμού αλλά και σε πόρους αλουμίνας, με μεγάλο εύρος διαμέτρων των πόρων (από 400 έως 25 nm). Επίσης, απαντάται το πώς επηρεάζει ο αριθμός των ανθράκων τις κρυσταλλικές φάσεις και διερευνάται η σταθερότητα των κρυσταλλικών φάσεων υπό περιορισμό, μέσα από τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων. Στη συνέχεια, ελέγχεται η δυναμική των μορίων σε κάθε κρυσταλλική φάση. Τέλος, γίνεται εκτίμηση της διεπιφανειακής ενέργειας μεταξύ κρυστάλλου και υγρού των αλκοολών υπό περιορισμό. Συνοπτικά, ο περιορισμός επηρέασε σημαντικά τη σταθερότητα των φάσεων ακόμη και σε μεγάλους πόρους, υποδηλώνοντας ότι το ευρύ δίκτυο υδρογονικών δεσμών εκτείνεται σε μακροσκοπική κλίμακα. Η α -φάση στην 1-δωδεκανόλη υπό περιορισμό αποσταθεροποιήθηκε και δημιουργήθηκε μία *νηματική* φάση που δεν είχε παρατηρηθεί στο παρελθόν. Η μελέτη της δυναμικής των κρυσταλλικών αλκοολών έδειξε ότι η κάθε φάση έχει το δικό της δυναμικό αποτύπωμα.

Όσον αφορά στη δυναμική των άμορφων αλκοολών, η συγκεκριμένη μελέτη αποσκοπεί στην εύρεση της σχέσης της μοριακής και υπερμοριακής δυναμικής με τη διάμετρο των πόρων. Ως πρότυπο περιοριστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε νανοπορώδης αλουμίνα με διαμέτρους πόρων από 400 έως 20 nm. Απαντάται εάν και πώς μπορεί να μεταβληθεί η δυναμική των άμορφων αλκοολών σε ασθενέστερο περιορισμό (δηλ. σε πόρους με διάμετρο αρκετά μεγαλύτερη από τις διαστάσεις των μορίων). Επίσης, για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης του περιορισμού, συνδυάζονται υπολογισμοί της θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας με διηλεκτρικές μετρήσεις συναρτήσεως της θερμοκρασίας για άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες που διαφέρουν στη χημική τους δομή. Βρέθηκε ότι όλοι οι μηχανισμοί χαλάρωσης επιταχύνονται υπό περιορισμό και "παγώνουν" σε θερμοκρασίες έως και ~ 23 K (σε πόρους διαμέτρου 25 nm) πιο χαμηλές από τις καθарές αλκοόλες. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σημαντικά για εφαρμογές όπου προτιμάται η υγρή φάση, π.χ. στη βιολογία.

Τέλος, για τον έλεγχο του σεναρίου που προτάθηκε από τους Fischer κ.ά., σχετικά με την αύξηση του μήκους συνεργατικότητας με μείωση της θερμοκρασίας μέχρι την τιμή της διαμέτρου των πόρων, μελετάται η δυναμική του νερού σε πόρους μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων με διαμέτρους ~ 0.8 nm. Οι συγκεκριμένοι πόροι είναι – με διαφορά – οι μικρότεροι που έχουν μελετηθεί. Σε αυτούς, το μεγαλύτερο ποσοστό του νερού βρίσκεται στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματά τους και παραμένει άμορφο. Παρατηρήθηκε ότι αυτό επηρεάζει σημαντικά όλες τις παραμέτρους της δυναμικής του νερού (δυναμική ετερογένεια, επιτάχυνση της δυναμικής).

Αναφορές

1. de Gennes, P. G. Soft matter: more than words. *Soft Matter* **1**, 16 (2005).

2. Steiner, T. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48–76 (2002).
3. Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C., Mennucci B. & Nesbitt, D. J. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.*, **83**, 1637–1641 (2011).
4. Macleod, J. M. & Rosei, F. 3.02 Directed Assembly of Nanostructures. In *Comprehensive Nanoscience and Technology* (eds. Andrews, D. L., Scholes, G. D. & Wiederrecht, G. P.) (Academic Press: Amsterdam, 2011, 13–68).
5. Van Ruymbeke, E. Preface: Special Issue on Associating Polymers. *J. Rheol.* **61**, 1099–1102 (2017).
6. Steiner, T. & Saenger, W. Geometric analysis of non-ionic O-H \cdots O hydrogen bonds and non-bonding arrangements in neutron diffraction studies of carbohydrates. *Acta Cryst.* **B48**, 819–827 (1992).
7. Mendes, A. C., Baran, E. T., Reis, R. L. & Azevedo, H. S. Self-assembly in nature: using the principles of nature to create complex nanobiomaterials. *WIREs Nanomed. and Nanobiotechnol.* **5**, 582–612 (2013).
8. Tanaka, K., Seto, T. & Hayashida, T. Phase Transformation of *n*-Higher Alcohols. (I). *Bull. Inst. Chem. Res.* **35**, 123–139 (1958).
9. Tanaka, K., Seto, T., Watanabe, A. & Hayashida, T. Phase Transformation of *n*-Higher Alcohols. (II). *Bull. Inst. Chem. Res.* **37**, 281–293 (1959).
10. Abrahamsson, S., Larsson, G. & von Sydow, E. The Crystal Structure of the Monoclinic Form of *n*-Hexadecanol. *Acta Cryst.* **13**, 770 (1960).
11. Watanabe, A. Synthesis and Physical Properties of Normal Higher Primary Alcohols. IV. Thermal and X-Ray Studies on the Polymorphism of the Alcohols of Even Carbon Numbers from Dodecanol to Tetratriacontanol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34**, 1728 (1961).
12. Watanabe, A. The Synthesis and the Physical Properties of Normal Higher Primary Alcohols. V. Thermal and X-Ray Studies of the Polymorphism of Alcohols of Odd Carbon Numbers from Undecanol to Heptatriacontanol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **36**, 336 (1963).
13. Michaud, F., Ventolà, L., Calvet, M. T., Cuevas-Diarte, M. A., Solans, X. & Font-Bardía, M. The γ -form of *n*-eicosanol. *Acta Cryst.* **C56**, 219–221 (2000).
14. Ventolà, L., Ramírez, T., Calvet, T., Solans, X., Cuevas-Diarte, M. A., Negrier, P., Mondieig, D., van Miltenburg, J. C. & Oonk, H. A. J. Polymorphism of *N*-alkanols: 1-

- heptadecanol, 1-octadecanol, 1-nonadecanol, and 1-eicosanol. *Chem. Mater.* **14**, 508–517 (2002).
15. Garner, W. E., Van Bibber, K. & King, A. M. CCXI.—The melting points and heats of crystallisation of the normal long-chain hydrocarbons. *J. Chem. Soc.* 1533–1541 (1931).
 16. Kuchhal, Y. K., Shukla, R. N. & Biswas, A. B. Differential thermal analysis of *n*-long chain alcohols and corresponding alkoxy ethanols. *Thermochim. Acta* **31**, 61–70 (1979).
 17. Costa, J. C. S., Mendes, A. & Santos, L. M. N. B. F. Chain Length Dependence of the Thermodynamic Properties of *n*-Alkanes and their Monosubstituted Derivatives. *J. Chem. Eng. Data* **63**, 1–20 (2018).
 18. Hoffman, J. D. & Smyth, C. P. Molecular Rotation in the Solid Forms of Some Long-Chain Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 431–439 (1949).
 19. Asai, K., Yoda, E. & Yamanaka, S. On the Anomaly of the Dielectric Properties of *n*-Higher Alcohols. *J. Phys. Soc. Jpn.* **10**, 634–642 (1955).
 20. Takeyama, M. On the Dielectric Properties of α -phase *n*-Higher Alcohols and Associated Electromotive Force. *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 1167–1168 (1957).
 21. Snyder, R. G., Maroncelli, M., Qi, S. P. & Strauss, H. L. Phase Transitions and Nonplanar Conformers in Crystalline *n*-Alkanes. *Science* **214**, 188–190 (1981).
 22. Müller, A. An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points. *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **138**, 514–530 (1932).
 23. Müller, A. Note on the arrangement of chain molecules in liquid *n*-paraffins. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 990–993 (1933).
 24. Maroncelli, M., Qi, S. P., Strauss, H. L. & Snyder, R. G. Nonplanar conformers and the phase behavior of solid *n*-alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237–6247 (1982).
 25. Sirota, E. B., King, H. E., Singer, D. M. & Shao, H. H. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study. *J. Chem. Phys.* **98**, 5809–5824 (1993).
 26. Granick, S. Motions and Relaxations of Confined Liquids. *Science* **253**, 1374–1379 (1991).
 27. Alcoutlabi, M. & McKenna, G. B. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R461 (2005).
 28. Hamilton, B. D., Ha, J.-M., Hillmyer, M. A. & Ward, M. D. Manipulating Crystal Growth and Polymorphism by Confinement in Nanoscale Crystallization Chambers. *Acc. Chem. Res.* **45**, 414–423 (2012).
 29. Selevou, A., Papamokos, G., Yildirim, T., Duran, H., Steinhart, M. & Floudas, G. Eutectic liquid crystal mixture E7 in nanoporous alumina. Effects of confinement on the thermal and concentration fluctuations. *RSC Adv.* **9**, 37846–37857 (2019).

30. Yao, Y., Butt, H.-J., Floudas, G., Zhou, J. & Doi, M. Theory on Capillary Filling of Polymer Melts in Nanopores. *Macromol. Rapid Commun.* **39**, 1800087 (2018).
31. Grigoriadis, C., Duran, H., Steinhart, M., Kappl, M., Butt, H.-J. & Floudas, G. Suppression of Phase Transitions in a Confined Rodlike Liquid Crystal. *ACS Nano* **5**, 9208–9215 (2011).
32. Selevou, A., Papamokos, G., Steinhart, M. & Floudas, G. 8OCB and 8CB Liquid Crystals Confined in Nanoporous Alumina: Effect of Confinement on the Structure and Dynamics. *J. Phys. Chem. B* **121**, 7382–7394 (2017).
33. Beiner, M., Rengarajan, G. T., Pankaj, S., Enke, D. & Steinhart, M. Manipulating the Crystalline State of Pharmaceuticals by Nanoconfinement. *Nano Lett.* **7**, 1381–1385 (2007).
34. Suzuki, Y., Duran, H., Steinhart, M., Kappl, M., Butt, H.-J. & Floudas, G. Homogeneous Nucleation of Predominantly Cubic Ice Confined in Nanoporous Alumina. *Nano Lett.* **15**, 1987–1992 (2015).
35. Huber, P., Wallacher, D., Albers, J. & Knorr, K. Quenching of lamellar ordering in an *n*-alkane embedded in nanopores. *Europhys. Lett.* **65**, 351–357 (2004).
36. Henschel, A., Hofmann, T., Huber, P. & Knorr, K. Preferred orientations and stability of medium length *n*-alkanes solidified in mesoporous silicon. *Phys. Rev. E* **75**, 021607 (2007).
37. Huber, P., Grüner, S., Schäfer, C., Knorr, K. & Kityk, A. V. Rheology of liquids in nanopores: A study on the capillary rise of water, *n*-Hexadecane and *n*-Tetracosane in mesoporous silica. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **141**, 101–105 (2007).
38. Henschel, A., Kumar, P., Hofmann, T., Knorr, K. & Huber, P. Preferred orientation of *n*-hexane crystallized in silicon nanochannels: A combined x-ray diffraction and sorption isotherm study. *Phys. Rev. E* **79**, 32601 (2009).
39. Huber, P., Soprnyuk, V. P. & Knorr, K. Structural transformations of even-numbered *n*-alkanes confined in mesopores. *Phys. Rev. E* **74**, 31610 (2006).
40. Henschel, A., Huber, P. & Knorr, K. Crystallization of medium-length 1-alcohols in mesoporous silicon: An x-ray diffraction study. *Phys. Rev. E* **77**, 42602 (2008).
41. Berwanger, R., Henschel, A., Knorr, K., Huber, P. & Pelster, R. Phase transitions and molecular dynamics of *n*-hexadecanol confined in silicon nanochannels. *Phys. Rev. B* **79**, 125442 (2009).
42. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
43. Tasumi, M., Shimanouchi, T., Watanabe, A. & Goto, R. Infrared spectra of normal higher alcohols—I. *Spectrochim. Acta* **20**, 629–666 (1964).

44. Métivaud, V., Lefèvre, A., Ventolà, L., Négrier, P., Moreno, E., Calvet, T. Mondieig, D. & Cuevas-Diarte, M. A. Hexadecane (C₁₆H₃₄) + 1-Hexadecanol (C₁₆H₃₃OH) Binary System: Crystal Structures of the Components and Experimental Phase Diagram. Application to Thermal Protection of Liquids. *Chem. Mater.* **17**, 3302–3310 (2005).
45. Böhmer, R., Gainaru, C. & Richert, R. Structure and dynamics of monohydroxy alcohols-Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye. *Phys. Rep.* **545**, 125–195 (2014).
46. Mishima, O. & Stanley, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature* **396**, 329–335 (1998).
47. Johari, G. P. & Goldstein, M. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules. *J. Chem. Phys.* **53**, 2372–2388 (1970).
48. P. Debye. Polar Molecules (Chemical Catalog Company, New York, 1929). *J. Soc. Chem. Ind.* **48**, 1036–1037 (1929).
49. Hassion, F. X. & Cole, R. H. Dielectric Relaxation Processes in Ethanol. *Nature* **172**, 212–213 (1953).
50. Hassion, F. X. & Cole, R. H. Dielectric Properties of Liquid Ethanol and 2-Propanol. *J. Chem. Phys.* **23**, 1756–1761 (1955).
51. Gainaru, C., Meier, R., Schildmann, S., Lederle, C., Hiller, W., Rössler, E. A. & Böhmer, R. Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 258303 (2010).
52. Hansen, C., Stickel, F., Berger, T., Richert, R. & Fischer, E. W. Dynamics of glass-forming liquids. III. Comparing the dielectric α - and β -relaxation of 1-propanol and o-terphenyl. *J. Chem. Phys.* **107**, 1086–1093 (1997).
53. Gabriel, J., Pabst, F. & Blochowicz, T. Debye Process and β -Relaxation in 1-Propanol Probed by Dielectric Spectroscopy and Depolarized Dynamic Light Scattering. *J. Phys. Chem. B* **121**, 8847–8853 (2017).
54. Bauer, S., Burlafinger, K., Gainaru, C., Lunkenheimer, P., Hiller, W., Loidl, A. & Böhmer, R. Debye relaxation and 250 K anomaly in glass forming monohydroxy alcohols. *J. Chem. Phys.* **138**, 094505 (2013).
55. Huth, H., Wang, L.-M., Schick, C. & Richert, R. Comparing calorimetric and dielectric polarization modes in viscous 2-ethyl-1-hexanol. *J. Chem. Phys.* **126**, 104503 (2007).
56. Böhmer, T., Gabriel, J. P., Richter, T., Pabst, F. & Blochowicz, T. Influence of Molecular Architecture on the Dynamics of H-Bonded Supramolecular Structures in Phenyl-Propanols. *J. Phys. Chem. B* **123**, 10959–10966 (2019).

57. Weigl, P., Koestel, D., Pabst, F., Gabriel, J. P., Walther, T. & Blochowicz, T. Local dielectric response in 1-propanol: α -relaxation versus relaxation of mesoscale structures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 24778–24786 (2019).
58. Požar, M., Bolle, J., Sternemann, C. & Perera, A. On the X-ray Scattering Pre-peak of Linear Mono-ols and the Related Microstructure from Computer Simulations. *J. Phys. Chem. B* **124**, 8358–8371 (2020).
59. Ngai, K. L., Pawlus, S. & Paluch, M. Explanation of the difference in temperature and pressure dependences of the Debye relaxation and the structural α -relaxation near T_g of monohydroxy alcohols. *Chem. Phys.* **530**, 110617 (2020).
60. Wikarek, M., Pawlus, S., Tripathy, S. N., Szulc, A. & Paluch, M. How Different Molecular Architectures Influence the Dynamics of H-Bonded Structures in Glass-Forming Monohydroxy Alcohols. *J. Phys. Chem. B* **120**, 5744–5752 (2016).
61. Sillrén, P., Matic, A., Karlsson, M., Koza, M., Maccarini, M., Fouquet, P., Götz, M., Bauer, Th., Gulich, R., Lunkenheimer, P., Loidl, A., Mattsson, J., Gainaru, C., Vynokur, E., Schildmann, S., Bauer, S. & Böhmer, R. Liquid 1-propanol studied by neutron scattering, near-infrared, and dielectric spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **140**, 124501 (2014).
62. Bauer, S., Wittkamp, H., Schildmann, S., Frey, M., Hiller, W., Hecksher, T., Olsen, N. B., Gainaru, C. & Böhmer, R. Broadband dynamics in neat 4-methyl-3-heptanol and in mixtures with 2-ethyl-1-hexanol. *J. Chem. Phys.* **139**, 134503 (2013).
63. Singh, L. P. & Richert, R. Watching Hydrogen-Bonded Structures in an Alcohol Convert from Rings to Chains. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 167802 (2012).
64. Gainaru, C., Wikarek, M., Pawlus, S., Paluch, M., Figuli, R., Wilhelm, M., Hecksher, T., Jakobsen, B., Dyre, J. C. & Böhmer, R. Oscillatory shear and high-pressure dielectric study of 5-methyl-3-heptanol. *Colloid Polym. Sci.* **292**, 1913–1921 (2014).
65. Singh, L. P., Alba-Simionesco, C. & Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. XVII. Dielectric relaxation and intermolecular association in a series of isomeric octyl alcohols. *J. Chem. Phys.* **139**, 144503 (2013).
66. Pabst, F., Gabriel, J. P., Böhmer, T., Weigl, P., Helbling, A., Richter, T., Zourchang, P., Walther, T. & Blochowicz, T. Generic Structural Relaxation in Supercooled Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 3685–3690 (2021).
67. Gainaru, C., Figuli, R., Hecksher, T., Jakobsen, B., Dyre, J. C., Wilhelm, M. & Böhmer, R. Shear-Modulus Investigations of Monohydroxy Alcohols: Evidence for a Short-Chain-Polymer Rheological Response. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 098301 (2014).

68. Hecksher, T. & Jakobsen, B. Communication: Supramolecular structures in monohydroxy alcohols: Insights from shear-mechanical studies of a systematic series of octanol structural isomers. *J. Chem. Phys.* **141**, 101104 (2014).
69. Schildmann, S., Reiser, A., Gainaru, R., Gainaru, C. & Böhmer, R. Nuclear magnetic resonance and dielectric noise study of spectral densities and correlation functions in the glass forming monoalcohol 2-ethyl-1-hexanol. *J. Chem. Phys.* **135**, 174511 (2011).
70. Gainaru, C., Kastner, S., Mayr, F., Lunkenheimer, P., Schildmann, S., Weber, H. J., Hiller, W., Loidl & Böhmer, R. Hydrogen-Bond Equilibria and Lifetimes in a Monohydroxy Alcohol. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 118304 (2011).
71. Bierwirth, S. P., Büning, T., Gainaru, C., Sternemann, C., Tolan, M. & Böhmer, R. Supramolecular x-ray signature of susceptibility amplification in hydrogen-bonded liquids. *Phys. Rev. E* **90**, 52807 (2014).
72. Fragiadakis, D., Roland, C. M. & Casalini, R. Insights on the origin of the Debye process in monoalcohols from dielectric spectroscopy under extreme pressure conditions. *J. Chem. Phys.* **132**, 144505 (2010).
73. Reiser, A., Kasper, G., Gainaru, C. & Böhmer, R. Communications: High-pressure dielectric scaling study of a monohydroxy alcohol. *J. Chem. Phys.* **132**, 181101 (2010).
74. Pawlus, S., Wikarek, M., Gainaru, C., Paluch, M. & Böhmer, R. How do high pressures change the Debye process of 4-methyl-3-heptanol? *J. Chem. Phys.* **139**, 064501 (2013).
75. Jansson, H. & Swenson, J. The slow dielectric Debye relaxation of monoalcohols in confined geometries. *J. Chem. Phys.* **134**, 104504 (2011).
76. Gainaru, C., Schildmann, S. & Böhmer, R. Surface and confinement effects on the dielectric relaxation of a monohydroxy alcohol. *J. Chem. Phys.* **135**, 174510 (2011).
77. Kipnusu, W. K., Elsayed, M., Kossack, W., Pawlus, S., Adrjanowicz, K., Tress, M., Mapesa, E. U., Krause-Rehberg, R., Kaminski, K. & Kremer, F. Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-hexanol in Nanopores. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3708–3712 (2015).
78. Talik, A., Tarnacka, M., Geppert-Rybczyńska, M., Hachuła, B., Bernat, R., Chrzanowska, A., Kaminski, K. & Paluch, M. Are hydrogen supramolecular structures being suppressed upon nanoscale confinement? The case of monohydroxy alcohols. *J. Colloid Interface Sci.* **576**, 217–229 (2020).
79. Wang, L.-M. & Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. IX. Structural versus dielectric relaxation in monohydroxy alcohols. *J. Chem. Phys.* **121**, 11170–11176 (2004).

80. Patil, S., Sun, R., Cheng, S. & Cheng, S. Molecular Mechanism of the Debye Relaxation in Monohydroxy Alcohols Revealed from Rheo-Dielectric Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **130**, 098201 (2023).
81. Pawlus, S., Paluch, M., Nagaraj, M. & Vij, J. K. Effect of high hydrostatic pressure on the dielectric relaxation in a non-crystallizable monohydroxy alcohol in its supercooled liquid and glassy states. *J. Chem. Phys.* **135**, 084507 (2011).
82. Johari, G. P. & Dannhauser, W. Dielectric properties of isomeric phenyl propanols. *Phys. Chem. Liq.* **3**, 1–11 (1972).
83. Johari, G. P., Kalinovskaya, O. E. & Vij, J. K. Effects of induced steric hindrance on the dielectric behavior and H bonding in the supercooled liquid and vitreous alcohol. *J. Chem. Phys.* **114**, 4634–4642 (2001).
84. Guo, Y., Jin, X. & Wang, L.-M. Unusual Debye relaxation in 4-methyl-2-pentanol evidenced by high-pressure dielectric studies. *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 025401 (2021).
85. Bartoš, J., Arrese-Igor, S., Švajdlenková, H., Kleinová, A. & Alegría, A. Dynamics of confined short-chain alkanol in MCM-41 by dielectric spectroscopy: Effects of matrix and system treatments and filling factor. *Polymers* **12**, 610 (2020).
86. Debenedetti, P. G. Supercooled and glassy water. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1669 (2003).
87. Kell, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *J. Chem. Eng. Data* **20**, 97–105 (1975).
88. Burton, E. F., Oliver, W. F. & McLennan, J. C. The crystal structure of ice at low temperatures. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **153**, 166–172 (1935).
89. Brüggeller, P. & Mayer, E. Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions. *Nature* **288**, 569–571 (1980).
90. Heide, H.-G. Observations on ice layers. *Ultramicroscopy* **14**, 271–278 (1984).
91. Mishima, O., Calvert, L. D. & Whalley, E. ‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature* **310**, 393–395 (1984).
92. Gallo, P., Amann-Winkel, K., Angell, C. A., Anisimov, M. A., Caupin, F., Chakravarty, C., Lascaris, E., Loerting, T., Panagiotopoulos, A. Z., Russo, J., Sellberg, J. A., Stanley, H. E., Tanaka, H., Vega, C., Xu, L. & Pettersson, L. G. M. Water: A Tale of Two Liquids. *Chem. Rev.* **116**, 7463–7500 (2016).
93. Mishima, O., Calvert, L. D. & Whalley, E. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature* **314**, 76–78 (1985).

94. Amann-Winkel, K., Gainaru, C., Handle, P. H., Seidl, M., Nelson, H., Böhmer, R. & Loerting, T. Water's second glass transition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **110**, 17720–17725 (2013).
95. McMillan, J. A. & Los, S. C. Vitreous Ice: Irreversible Transformations During Warm-Up. *Nature* **206**, 806–807 (1965).
96. Johari, G. P., Hallbrucker, A. & Mayer, E. The glass–liquid transition of hyperquenched water. *Nature* **330**, 552–553 (1987).
97. Elsaesser, M. S., Winkel, K., Mayer, E. & Loerting, T. Reversibility and isotope effect of the calorimetric glass → liquid transition of low-density amorphous ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 708–712 (2010).
98. Velikov, V., Borick, S. & Angell, C. A. The Glass Transition of Water, Based on Hyperquenching Experiments. *Science* **294**, 2335–2338 (2001).
99. Mishima, O. The glass-to-liquid transition of the emulsified high-density amorphous ice made by pressure-induced amorphization. *J. Chem. Phys.* **121**, 3161–3164 (2004).
100. Andersson, O. Glass–liquid transition of water at high pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **108**, 11013–11016 (2011).
101. Seidl, M., Elsaesser, M. S., Winkel, K., Zifferer, G., Mayer, E. & Loerting, T. Volumetric study consistent with a glass-to-liquid transition in amorphous ices under pressure. *Phys. Rev. B* **83**, 100201 (2011).
102. Handle, P. H., Seidl, M. & Loerting, T. Relaxation Time of High-Density Amorphous Ice. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 225901 (2012).
103. Bosio, L., Johari, G. P. & Teixeira, J. X-ray study of high-density amorphous water. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 460–463 (1986).
104. Giovambattista, N., Loerting, T., Lukanov, B. R. & Starr, F. W. Interplay of the Glass Transition and the Liquid-Liquid Phase Transition in Water. *Sci. Rep.* **2**, 390 (2012).
105. Mishima, O. Polyamorphism in water. *Proc. Jpn Acad., Ser. B* **86**, 165–175 (2010).
106. Soper, A. K. & Ricci, M. A. Structures of High-Density and Low-Density Water. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2881–2884 (2000).
107. Bosio, L., Johari, G. P. & Teixeira, J. X-ray study of high-density amorphous water. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 460–463 (1986).
108. Sun, Z., Sun, G., Chen, Y. & Xu, L. Liquid-liquid phase transition in water. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **57**, 810–818 (2014).
109. Lunkenheimer, P., Emmert, S., Gulich, R., Köhler, M., Wolf, M., Schwab, M. & Loidl, A. Electromagnetic-radiation absorption by water. *Phys. Rev. E* **96**, 062607 (2017).

110. Rønne, C., Thrane, L., Åstrand, P.-O., Wallqvist, A., Mikkelsen, K. V. & Keiding, S. R. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **107**, 5319–5331 (1997).
111. Rønne, C., Åstrand, P.-O. & Keiding, S. R. THz Spectroscopy of Liquid H₂O and D₂O. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2888–2891 (1999).
112. Capaccioli, S. & Ngai, K. L. Resolving the controversy on the glass transition temperature of water. *J. Chem. Phys.* **135**, 104504 (2011).
113. Huang, W. & Richert, R. The physics of heating by time-dependent fields: microwaves and water revisited. *J. Phys. Chem. B* **112**, 9909–9913 (2008).
114. Floriano, M. A. & Angell, C. A. On the relaxation between Debye and nonexponential relaxation in supercooled monohydric alcohols and water: A solution study. *J. Chem. Phys.* **91**, 2537–2543 (1989).
115. Kaatze, U., Behrends, R. & Pottel, R. Hydrogen network fluctuations and dielectric spectrometry of liquids. *J. Non. Cryst. Solids* **305**, 19–28 (2002).
116. Hansen, J. S., Kisliuk, A., Sokolov, A. P. & Gainaru, C. Identification of Structural Relaxation in the Dielectric Response of Water. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 237601(2016).
117. Popov, I., Ishai, P. B., Khamzin, A. & Feldman, Y. The mechanism of the dielectric relaxation in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 13941–13953 (2016).
118. Agmon, N. Liquid Water: From Symmetry Distortions to Diffusive Motion. *Acc. Chem. Res.* **45**, 63–73 (2012).
119. Ishai, P. B., Tripathi, S. R., Kawase, K., Puzenko, A. & Feldman, Y. What is the primary mover of water dynamics? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 15428–15434 (2015).
120. Whalley, E. Scheiner's Halo: Evidence for Ice Ic in the Atmosphere. *Science* **211**, 389–390 (1981).
121. Johari, G. P. & Jones, S. J. Dielectric properties of polycrystalline D₂O ice Ih (hexagonal). *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **349**, 467–495 (1976).
122. Melinder, Å. Properties and other aspects of aqueous solutions used for single phase and ice slurry applications. *Int. J. Refrig.* **33**, 1506–1512 (2010).
123. Bjerrum, N. Structure and Properties of Ice. *Science* **115**, 385–390 (1952).
124. Johari, G. P. & Whalley, E. The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K. *J. Chem. Phys.* **75**, 1333–1340 (1981).
125. Popov, I., Puzenko, A., Khamzin, A. & Feldman, Y. The dynamic crossover in dielectric relaxation behavior of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1489–1497 (2015).

126. von Hippel, A. R. The dielectric relaxation spectra of water, ice, and aqueous solutions, and their interpretation. III. Proton organization and proton transfer in ice. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **23**, 825–840 (1988).
127. Agmon, N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.* **244**, 456–462 (1995).
128. Cerveny, S., Mallamace, F., Swenson, J., Vogel, M. & Xu, L. Confined Water as Model of Supercooled Water. *Chem. Rev.* **116**, 7608–7625 (2016).
129. Cammarata, M., Levantino, M., Cupane, A., Longo, A., Martorana, A. & Bruni, F. Structure and dynamics of water confined in silica hydrogels: X-ray scattering and dielectric spectroscopy studies. *Eur. Phys. J. E* **12**, 63–66 (2003).
130. Zanotti, J.-M., Bellissent-Funel, M.-C. & Chen, S.-H. Relaxational dynamics of supercooled water in porous glass. *Phys. Rev. E* **59**, 3084–3093 (1999).
131. Cerveny, S., Barroso-Bujans, F., Alegría, Á. & Colmenero, J. Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2604–2612 (2010).
132. Zhang, Y., Lagi, M., Ridi, F., Fratini, E., Baglioni, P., Mamontov, E. & Chen, S. H. Observation of dynamic crossover and dynamic heterogeneity in hydration water confined in aged cement paste. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 502101 (2008).
133. Monasterio, M., Jansson, H., Gaitero, J. J., Dolado, J. S. & Cerveny, S. Cause of the fragile-to-strong transition observed in water confined in C-S-H gel. *J. Chem. Phys.* **139**, 164714 (2013).
134. Suzuki, Y., Steinhart, M., Butt, H.-J. & Floudas, G. Kinetics of Ice Nucleation Confined in Nanoporous Alumina. *J. Phys. Chem. B* **119**, 11960–11966 (2015).
135. Suzuki, Y., Steinhart, M., Graf, R., Butt, H.-J. & Floudas, G. Dynamics of Ice/Water Confined in Nanoporous Alumina. *J. Phys. Chem. B* **119**, 14814–14820 (2015).
136. Yao, Y., Ruckdeschel, P., Graf, R., Butt, H.-J., Retsch, M., & Floudas, G. Homogeneous Nucleation of Ice Confined in Hollow Silica Spheres. *J. Phys. Chem. B* **121**, 306–313 (2017).
137. Yao, Y., Fella, V., Huang, W., Zhang, K. A. I., Landfester, K., Butt, H.-J., Vogel, M. & Floudas, G. Crystallization and Dynamics of Water Confined in Model Mesoporous Silica Particles: Two Ice Nuclei and Two Fractions of Water. *Langmuir* **35**, 5890–5901 (2019).
138. Schreiber, A., Ketelsen, I. & Findenegg, G. H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1185–1195 (2001).
139. Sjöström, J., Swenson, J., Bergman, R. & Kittaka, S. Investigating hydration dependence of dynamics of confined water: Monolayer, hydration water and Maxwell-Wagner processes. *J. Chem. Phys.* **128**, 154503 (2008).

140. Sattig, M. & Vogel, M. Dynamic Crossovers and Stepwise Solidification of Confined Water: A ²H NMR Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 174–178 (2014).
141. Sattig, M., Reutter, S., Fujara, F., Werner, M., Buntkowsky, G. & Vogel, M. NMR studies on the temperature-dependent dynamics of confined water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19229–19240 (2014).
142. Jansson, H. & Swenson, J. Dynamics of water in molecular sieves by dielectric spectroscopy. *Eur. Phys. J. E* **12**, 51–54 (2003).
143. Volkov, A. A., Vasin, A. A. & Volkov, A. A., Jr. Dielectric properties of water and ice: a unified treatment. *Ferroelectrics* **538**, 83–88 (2019).
144. Grünberg, B., Emmler, T., Gedat, E., Shenderovich, I., Hindenegg, G. H., Limbach, H.-H. & Buntkowsky, G. Hydrogen Bonding of Water Confined in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15 Studied by ¹H Solid-State NMR. *Chem. Eur. J.* **10**, 5689–5696 (2004).
145. Teixeira, J., Bellissent-Funel, M. C., Chen, S. H. & Dorner, B. Observation of New Short-Wavelength Collective Excitations in Heavy Water by Coherent Inelastic Neutron Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2681–2683 (1985).
146. Soper, A. K. & Ricci, M. A. Structures of High-Density and Low-Density Water. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2881–2884 (2000).
147. Liu, L., Chen, S.-H., Faraone, A., Yen, C.-W. & Mou, C.-Y. Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point in Supercooled Confined Water. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117802 (2005).
148. Swenson, J., Jansson, H. & Bergman, R. Relaxation Processes in Supercooled Confined Water and Implications for Protein Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 247802 (2006).
149. Banys, J., Kinka, M., Völkel, G., Böhlmann, W. & Pöpl, A. Dielectric response of water confined in metal-organic frameworks. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **96**, 537–541 (2009).
150. Planchais, A., Devautour-Vinot, S., Salles, F., Ragon, F., Devic, T., Serre, C. & Maurin, G. A joint experimental/computational exploration of the dynamics of confined water/Zr-based MOFs systems. *J. Phys. Chem. C* **118**, 14441–14448 (2014).
151. Balčiūnas, S., Šimėnas, M., Pavlovaitė, D., Kinka, M., Shien, F.-K., Wu, K. C.-W., Banys, J. & Grigalaitis, R. Low-Frequency Dipolar Dynamics and Atmospheric Effects in ZIF-90 Metal-Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **123**, 631–636 (2019).
152. Balčiūnas, S., Pavlovaitė, D., Kinka, M., Yeh, J.-Y., Han, P.-C., Shien, F.-K., Wu, K. C.-W., Šimėnas, M., Grigalaitis, R. & Banys, J. Dielectric spectroscopy of water

- dynamics in functionalized UiO-66 metal-organic frameworks. *Molecules* **25**, 1962 (2020).
153. Fischer, J. K. H., Sippel, P., Denysenko, D., Lunkenheimer, P., Volkmer, D. & Loidl, A. Supercooled water confined in a metal-organic framework. *Commun. Phys.* **3**, 95 (2020).
 154. Bertolini, D., Cassettari, M. & Salvetti, G. The dielectric relaxation time of supercooled water. *J. Chem. Phys.* **76**, 3285–3290 (1982).
 155. Speedy, R. J. & Angell, C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C . *J. Chem. Phys.* **65**, 851–858 (1976).
 156. Swenson, J. Possible relations between supercooled and glassy confined water and amorphous bulk ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 30095–30103 (2018).

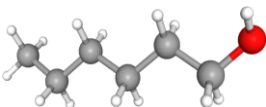
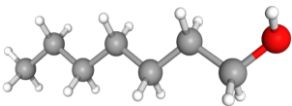

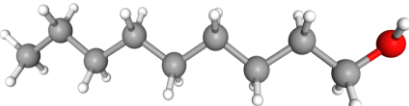
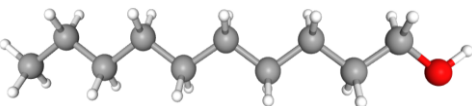
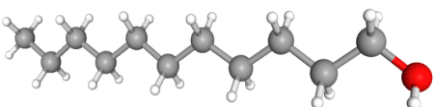
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

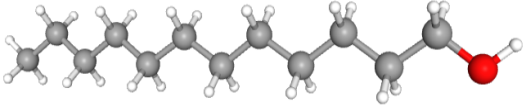
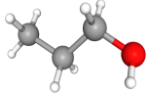
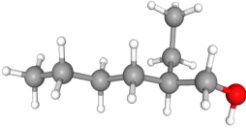
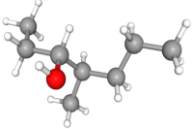

2. Υλικά, Περιοριστικά Μέσα και Πειραματικές Μέθοδοι

2.1 Υλικά

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν η δομή και η δυναμική συστημάτων που σχηματίζουν δίκτυο υδρογονικών δεσμών και πώς αλλάζουν τα δομικά και δυναμικά χαρακτηριστικά τους υπό περιορισμό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από κρυσταλλικές και άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες και το νερό. Οι χημικές δομές των υπό μελέτη συστημάτων απεικονίζονται στον Πίνακα 3.1. Ως περιοριστικά μέσα, για τα συστήματα των αλκοολών χρησιμοποιήθηκαν δισκία νανοπορώδους αλουμίνας με μεγάλο εύρος διαμέτρων των πόρων (από 400 έως 20 nm), παρέχοντας περιορισμό σε δύο διαστάσεις. Για τη μελέτη του νερού χρησιμοποιήθηκαν μεταλλο-οργανικά πλέγματα, τα οποία παρέχουν περιορισμό σε τρεις διαστάσεις, με δύο ειδών πόρους (0.9 και 0.7 nm).

Πίνακας 2.1. Χημική δομή των εξεταζόμενων αλκοολών¹ και του νερού². Οι γκρι, άσπρες και κόκκινες σφαίρες υποδεικνύουν τα άτομα άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου, αντίστοιχα.

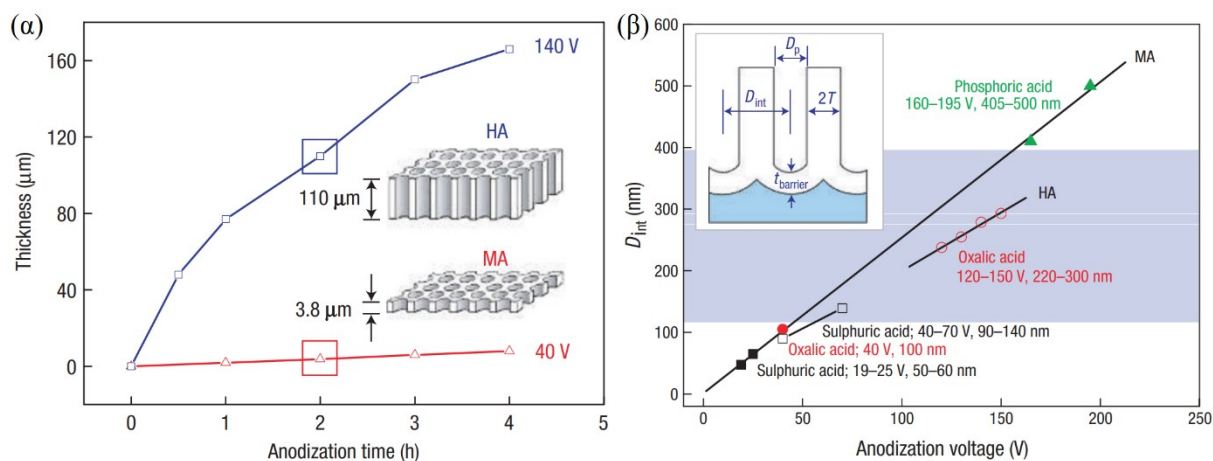
Μόριο	Χημικός τύπος	Χημική δομή
1-εξανόλη	$C_6H_{14}O$	
1-επτανόλη	$C_7H_{16}O$	
1-οκτανόλη	$C_8H_{18}O$	
1-νονανόλη	$C_9H_{20}O$	
1-δεκανόλη	$C_{10}H_{22}O$	
1-ενδεκανόλη	$C_{11}H_{24}O$	

1-δωδεκανόλη	$C_{12}H_{26}O$	
1-προπανόλη	C_3H_8O	
2-αιθυλο-1-εξανόλη	$C_8H_{18}O$	
4-μεθυλο-3-επτανόλη	$C_8H_{18}O$	
νερό	H_2O	

2.2 Δισκία ανοδιωμένου οξειδίου του αλουμινίου (AAO)

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν να μελετηθούν οι ιδιότητες των συστημάτων που σχηματίζουν υδρογονικούς δεσμούς σε καλά καθορισμένους και ομοιόμορφους πόρους. Όσον αφορά τις κρυσταλλικές και άμορφες αλκοόλες, ως μέσα περιορισμού χρησιμοποιήθηκαν δισκία αλουμίνας (ανοδιωμένου οξειδίου του αλουμινίου – anodic aluminum oxide, AAO), τα οποία έχουν συστοιχίες από ομοιόμορφους, παράλληλους και ανεξάρτητους πόρους, παρέχοντας περιορισμό σε δύο διαστάσεις. Το 1995, οι Masuda και Fukuda κατασκεύασαν για πρώτη φορά δισκία AAO μέσω ηλεκτροχημικής οξείδωσης του αλουμινίου.³ Σήμερα γνωρίζουμε πώς μπορούν να ελεγχθούν με ακρίβεια τα χαρακτηριστικά των πόρων. Ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή, οι πόροι μπορούν να καθοριστούν μεταβάλλοντας την τάση ανοδίωσης και τον τύπο του ηλεκτρολύτη. Στο πρώτο στάδιο της ανοδίωσης, σε ένα φύλλο αλουμινίου δημιουργείται ένα στρώμα πόρων από οξείδιο του αλουμινίου απουσία τάξης. Στη συνέχεια, σε ένα δεύτερο στάδιο ανοδίωσης, αποκτούν την καλώς ορισμένη παράλληλη διάταξή τους, όπου με τον κατάλληλο συνδυασμό τάσης και ηλεκτρολύτη καθορίζεται η διάμετρος τους.

Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη δισκίων AAO: τα πρώτα, τα οποία έχουν στη βάση τους αλουμίνιο, παρασκευάστηκαν από την ομάδα του Καθηγητή Martin Steinhart στο Πανεπιστήμιο του Osnabrück με πόρους διαμέτρων 400, 65, 35 και 25 nm. Η δεύτερη ομάδα δισκίων, με ανοιχτά τα δύο άκρα και με διαμέτρους 100, 40 και 20 nm, αγοράστηκε από την εταιρεία InRedox. Όλα τα δισκία είχαν πάχος ~ 100 μm.



Σχήμα 2.1. (α) Επίδραση του χρόνου και της τάσης ανοδίσωσης στο πάχος των πόρων. (β) Επίδραση της τάσης ανοδίσωσης και των ηλεκτρολυτών στη διάμετρο των πόρων.⁴

2.3 Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic frameworks – MOFs)

2.3.1 Σύνθεση του UiO-66 ($Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$)

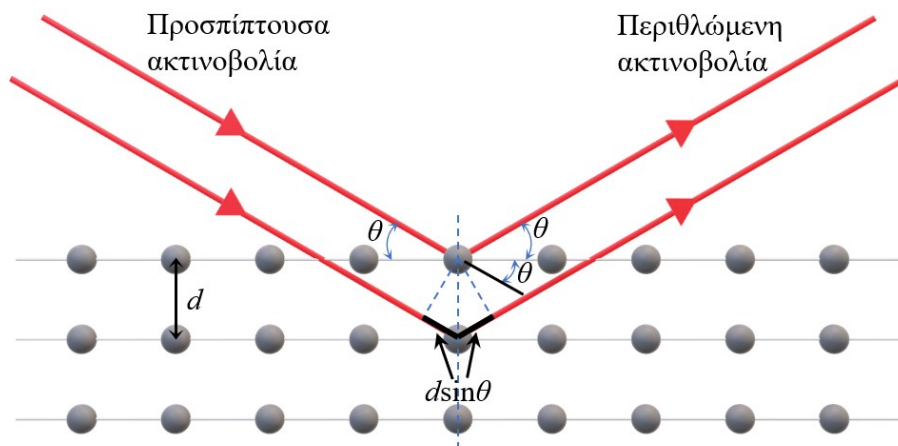
Η σύνθεση του μεταλλο-οργανικού πλέγματος "UiO-66" έγινε σύμφωνα με τη γενική διαδικασία που περιγράφεται στη βιβλιογραφία.⁵ Όλα τα αντιδραστήρια αγοράστηκαν από την εταιρεία Alfa-Aesar και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. 0.0625 g $ZrCl_4$ (0.27 mmol) και 0.0623 g 1,4-benzenedicarboxylic acid (H_2BDC) (0.375 mmol) διαλύθηκαν σε μίγμα αποτελούμενο από 7.5 mL N,N' -dimethylformamide (DMF) και 0.5 mL HCl σε φιαλίδιο. Το σφραγισμένο φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 24 ώρες. Μετά από ψύξη σε αέρα σε θερμοκρασία δωματίου, η προκύπτουσα λευκή σκόνη διηθήθηκε, εκπλύθηκε αρκετές φορές με DMF και αφέθηκε να στεγνώσει στον αέρα. Για την απομάκρυνση τυχόν DMF (που παρέμεινε από τη σύνθεση), το UiO-66 εκπλύθηκε με αιθανόλη (EtOH) και ξηράνθηκε σε φούρνο στους 200 °C για 24 ώρες. Απόδοση: 0.091 g.

2.4 Περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction – XRD)

Μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές μελέτης της κρυσταλλικής δομής των υλικών και ειδικότερα για την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας είναι η περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD). Έστω ότι μια παράλληλη, μονοχρωματική και σύμφωνη δέσμη ακτίνων X προσπίπτει πάνω σε ένα υλικό με περιοδική δομή υπό γωνία θ . Τα άτομα του υλικού από διαφορετικά πλεγματικά επίπεδα, τα οποία απέχουν κατά d , με τους ίδιους δείκτες Miller (h , k , l), θα σκεδάσουν την ακτινοβολία (Σχήμα 2.2). Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στην ενισχυτική συμβολή της περιθλώμενης ακτινοβολίας. Η συνθήκη της ενισχυτικής συμβολής περιγράφεται από το νόμο του Bragg, σύμφωνα με τον οποίο η ενισχυτική συμβολή συμβαίνει

όταν η διαφορά των διαδρομών δύο σκεδαζόμενων ακτίνων από διαφορετικά παράλληλα πλεγματικά επίπεδα ισούται με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$



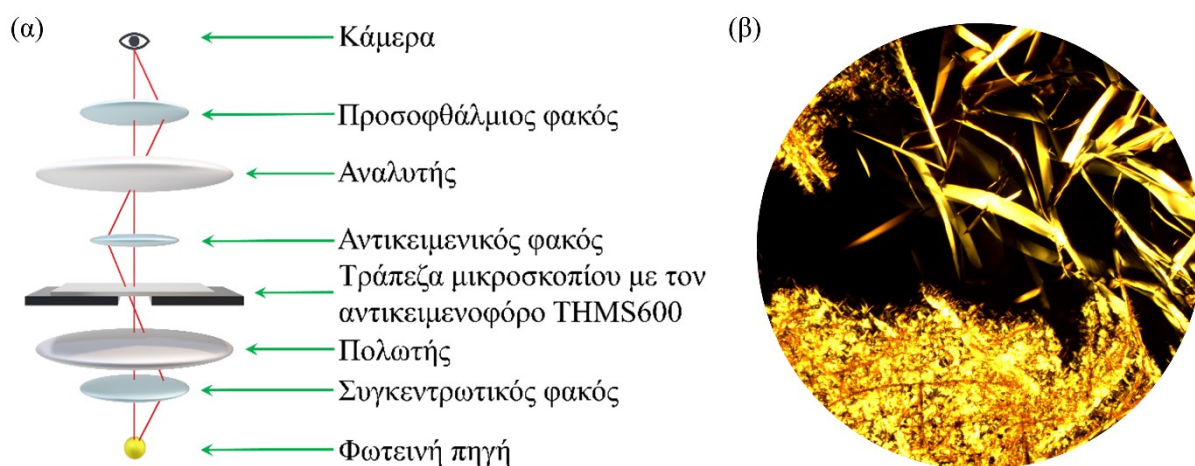
Σχήμα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση της περιοδικής δομής ενός κρυστάλλου στην οποία προσπίπτουν υπό γωνία θ ως προς τα πλεγματικά επίπεδα και περιθλώνονται οι ακτίνες X. Η απόσταση μεταξύ των γειτονικών πλεγματικών επιπέδων είναι d .

Για την εύρεση της κρυσταλλικής δομής της 1-δωδεκανόλης χρησιμοποιήθηκε ένα περιθλασίμετρο D8 Advance (Bruker AXS GmbH). Χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία Bragg-Brentano διάταξης $\theta - \theta$, με ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$ λ ($= 1.54184 \text{ \AA}$) (ήταν παρούσες και η $\text{CuK}\alpha_1$ και η $\text{CuK}\alpha_2$). Η $\text{CuK}\beta$ ακτινοβολία μειώθηκε με ένα φίλτρο Ni που τοποθετήθηκε στην κύρια δέσμη. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας μονοχρωμάτορας πυρολυτικού γραφίτη δευτερεύουσας δέσμης για την καταστολή της ακτινοβολίας υποβάθρου και φθορισμού. Οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή $2\theta = 19 - 26^\circ$ με βήμα 0.03° . Ο ρυθμός ήταν 1 s ανά βήμα για όλα τα δισκία της αλουμίνας εκτός από τους πόρους διαμέτρου 35 nm, το οποίο σαρώθηκε με ρυθμό 5 s ανά βήμα. Η καθαρή 1-δωδεκανόλη (απουσία περιορισμού) τοποθετήθηκε σε έναν τυπικό γυάλινο δειγματοφορέα (με διάμετρο 15 mm και βάθος 1 mm). Η θερμοκρασία ελέγχθηκε με πάγο κοντά στο δείγμα και χρησιμοποιώντας ένα θερμοστοιχείο σε επαφή με το δείγμα. Για τις μετρήσεις υπό περιορισμό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, τα δισκία αλουμίνας τοποθετήθηκαν σε ένα κρύο λουτρό (μίγμα νερού/πάγου) με μεταλλικό στήριγμα που επιτρέπει τη θερμική αγωγιμότητα από το δείγμα στο λουτρό. Για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής της 1-δωδεκανόλης εντός των πόρων αλουμίνας με διάμετρο πόρων 35 nm, τα δείγματα ψύχθηκαν αρχικά στους 274.2 K για 30 min και βυθίστηκαν σε υγρό άζωτο για 10 min. Στη συνέχεια, έγιναν μετρήσεις XRD με αύξηση της θερμοκρασίας.

2.5 Πολωτική οπτική μικροσκοπία (ΠΟΜ)

Η πολωτική οπτική μικροσκοπία (ΠΟΜ) είναι μια τεχνική για τη μελέτη της μακροσκοπικής δομής των υλικών που εμφανίζουν *διπλοθλαστικότητα*, δηλ. έχουν δείκτη διάθλασης που εξαρτάται από την πόλωση και την κατεύθυνση διάδοσης του φωτός. Η διάταξη του μικροσκοπίου απεικονίζεται στο Σχήμα 2.3α. Το εξεταζόμενο δείγμα τοποθετείται μεταξύ ενός πολωτή και ενός αναλυτή, οι οποίοι έχουν κάθετη διάταξη. Απουσία δείγματος, η κάθετη διάταξη του πολωτή και αναλυτή δεν επιτρέπει τη διέλευση του φωτός. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει όταν τοποθετηθεί ανάμεσα στον πολωτή και τον αναλυτή κάποιο οπτικά ισότροπο δείγμα (π.χ. ένα άμορφο υλικό) καθώς δεν έχει τη δυνατότητα να στρέψει το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Αντίθετα, τα διπλοθλαστικά υλικά (π.χ. κρύσταλλοι με μη κυβικές δομές και υγροί κρύσταλλοι) στρέφουν το πολωμένο φως που έχει διέλθει από τον πολωτή, το οποίο μπορεί να διαπεράσει τον αναλυτή με αποτέλεσμα το σχηματισμό χαρακτηριστικών εικόνων (Σχήμα 2.3β).

Για τις μετρήσεις της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε ένα πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο Zeiss Axioskop 40. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή Linkam (THMS600) με δυνατότητα θέρμανσης/ψύξης στο θερμοκρασιακό εύρος από 77 K έως 873 K. Οι εικόνες καταγράφηκαν με ψηφιακή κάμερα με δυνατότητα γρήγορης καταγραφής έως 2 ms μέσω κατάλληλου λογισμικού.



Σχήμα 2.3. (α) Σχηματική απεικόνιση της διάταξης των οπτικών στοιχείων του μικροσκοπίου. (β) Μετασχηματισμός από την α-φάση (αξιαλίτες) στη β-φάση (σφαιρόλιθοι) της 1-ενδεκανόλης κατά την ψύξη με ρυθμό 2 K/min. Η εικόνα καταγράφηκε στη θερμοκρασία των 283.55 K με τον πολωτή και τον αναλυτή σε κάθετη διάταξη.

2.6 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (ΔΘΣ)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (ΔΘΣ – differential scanning calorimetry, DSC) είναι μία ευρέως διαδεδομένη τεχνική για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων της ύλης.⁶ Είναι ιδιαίτερα σημαντική τεχνική, καθώς όλες οι μεταβάσεις (μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων) σχετίζονται με τη ροή θερμότητας από και προς το υπό μελέτη σύστημα. Στη ΔΘΣ καταγράφεται η διαφορά της ροής θερμότητας του εξεταζόμενου δείγματος ως προς ένα σύστημα αναφοράς, καθώς τα δύο συστήματα υπόκεινται σε ψύξη ή/και θέρμανση με ελεγχόμενο ρυθμό.

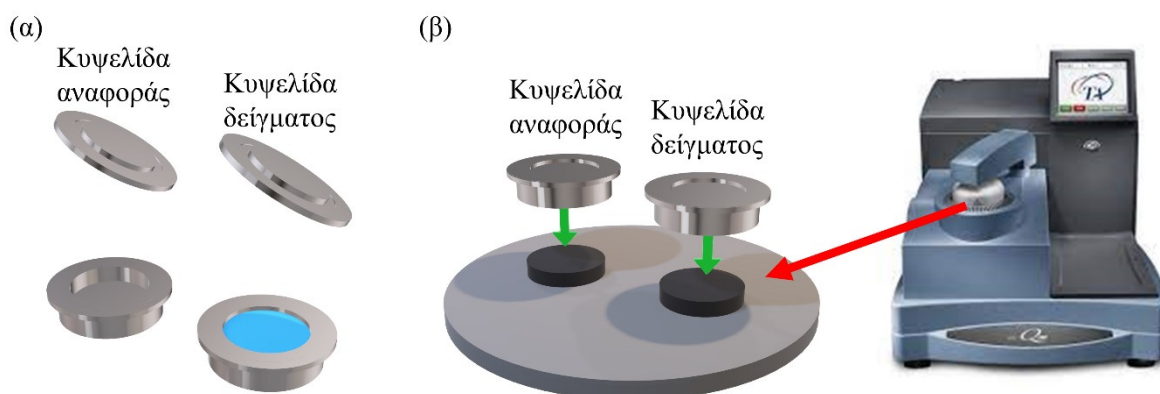
Ένα τυπικό θερμιδόμετρο ΔΘΣ αποτελείται από δύο κυψελίδες: η πρώτη είναι άδεια (σύστημα αναφοράς) και η δεύτερη περιέχει το υπό μελέτη δείγμα (Σχήμα 2.4α). Οι δύο κυψελίδες τοποθετούνται σε δύο θερμαντικά στοιχεία (Σχήμα 2.4β) και ψύχονται ή θερμαίνονται με σταθερό ρυθμό, σε ατμόσφαιρα αζώτου-ηλίου υπό σταθερή πίεση. Κατά την ψύξη/θέρμανση, οι θερμοκρασίες του εξεταζόμενου δείγματος και του συστήματος αναφοράς πρέπει να είναι ίσες. Κάθε φορά που το δείγμα εμφανίζει μια *εξώθερμη* (π.χ. κρυστάλλωση) ή *ενδόθερμη* μετάβαση (π.χ. τήξη), η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του δείγματος και του συστήματος αναφοράς (ΔT) αλλάζει. Επομένως, για να διατηρηθούν οι δύο θερμοκρασίες ίσες, προκαλείται μια ανάλογη μεταβολή στο ρυθμό της ροής θερμότητας, dH/dt , ο οποίος εκφράζεται ως

$$dH/dt = mc_p dT/dt \quad (2.2)$$

όπου m είναι η μάζα του δείγματος, c_p η ειδική θερμότητά του και dT/dt ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας. Η ειδική θερμότητα και η μεταβολή της ενθαλπίας του υλικού ορίζονται αντίστοιχα ως

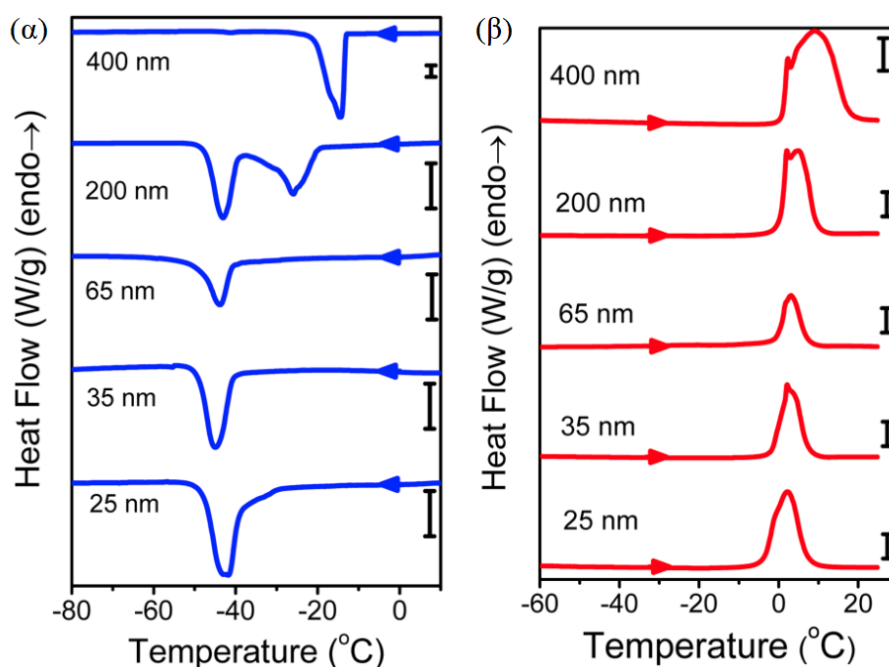
$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (2.3)$$

$$\Delta H = \int c_p dT \quad (2.4)$$



Σχήμα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση των κυψελίδων αναφοράς και δείγματος (α) και των θερμαντικών στοιχείων της ΔΘΣ.

Η αλλαγή της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας υποδεικνύει τους μετασχηματισμούς φάσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα υλικό, καθώς και τη θερμοκρασία υάλου όταν πρόκειται για κάποιο άμορφο υλικό. Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η κρυστάλλωση και η τήξη του νερού σε πόρους αλουμίνας. Κατά την κρυστάλλωση, εκλύεται ένα ποσό θερμότητας από το δείγμα προς το περιβάλλον και η ροή θερμότητας εμφανίζει χαρακτηριστικές εξώθερμες κορυφές. Αντίθετα, κατά την τήξη εμφανίζονται ενδόθερμες κορυφές, καθώς απαιτείται να δοθεί περισσότερη ενέργεια στο δείγμα από το περιβάλλον, ώστε να παραμείνει η θερμοκρασία του ίδια με το σύστημα αναφοράς. Από το εμβαδόν των ενδόθερμων κορυφών λαμβάνεται η θερμότητα (μεταβολή της ενθαλπίας) κατά την τήξη, ΔH_m ή $\Delta_{\text{fus}}H$ (heat of fusion).



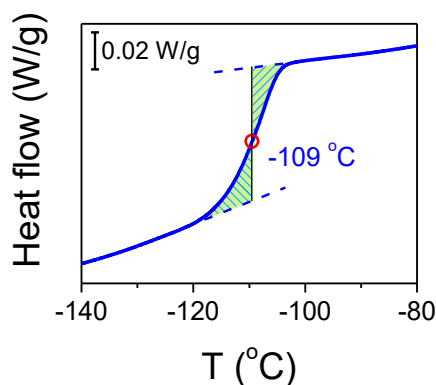
Σχήμα 2.5. Ροή θερμότητας του νερού σε πόρους αλουμίνας με διαμέτρους από 400 έως 25 nm κατά την ψύξη (α) και τη θέρμανση (β) με ρυθμό 10 K/min. Οι εξώθερμες κορυφές κατά την ψύξη υποδεικνύουν την κρυστάλλωση του νερού μέσω ετερογενούς και ομοιογενούς πυρηνογένεσης στις υψηλότερες και χαμηλότερες θερμοκρασίες, αντίστοιχα, ενώ οι ενδόθερμες κορυφές κατά τη θέρμανση υποδεικνύουν την τήξη του νερού. Οι κατακόρυφες μπάρες αντιστοιχούν σε ροή θερμότητας 1 W/g. Το σχήμα προέρχεται από την αναφορά [7].

Η θερμοκρασία υάλου, T_g , παρουσιάζεται ως "σκαλοπάτι" στα διαγράμματα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 2.6). Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υάλου ακολουθείται η εξής διαδικασία: προεκτείνεται η ροή θερμότητας πριν και μετά τη μετάβαση (διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 2.6) και, στη συνέχεια, σχεδιάζεται μία κατακόρυφη γραμμή ώστε να χωρίζει την περιοχή της μετάβασης σε δύο ίσα εμβαδά που ορίζονται από την ίδια, τις προεκτάσεις και την καμπύλη της ροής θερμότητας.

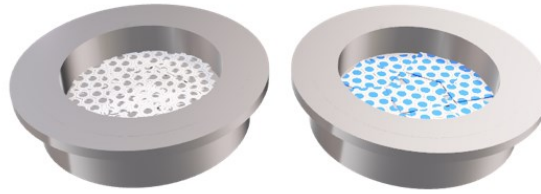
Για τις μετρήσεις της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε ένα θερμιδόμετρο Q2000 (TA Instruments) με δυνατότητα προγραμματισμού κύκλων στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 93 και 700 K, ακρίβεια ± 0.1 K και ευαισθησία 0.2 μW . Για τα δείγματα αλλά και τα συστήματα αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες και καπάκια αλουμινίου, τα οποία σφραγίζουν ερμητικά (Tzero Aluminum Hermetic Pan/Lid).

2.6.1 Μετρήσεις $\Delta\Theta\Sigma$ υπό περιορισμό

Για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων υπό περιορισμό χρησιμοποιήθηκαν δισκία αλουμίνας με ανοιχτά τα δύο άκρα (InRedox), με διαμέτρους 100, 40 και 20 nm. Αρχικά, τα δισκία κόπηκαν σε κομμάτια μικρότερα της διαμέτρου της κυψελίδας $\Delta\Theta\Sigma$. Στη συνέχεια, εμποτίστηκαν με την υπό μελέτη αλκοόλη για ~ 10 min και, έπειτα, σκουπίστηκαν με απορροφητικό χαρτί, ώστε να απομακρυνθεί το περίσσιο δείγμα από την επιφάνειά τους, αποκλείοντας τη συνεισφορά της καθαρής (bulk) αλκοόλης στη ροή θερμότητας. Τα δισκία ζυγίστηκαν πριν και μετά τον εμποτισμό για να είναι γνωστή η μάζα του καθαρού υλικού (~ 1 - 2 mg). Ακολούθως, τοποθετήθηκαν στην κυψελίδα $\Delta\Theta\Sigma$ με τέτοιο τρόπο, ώστε να καλύπτεται η βάση της όσο το δυνατόν περισσότερο. Ως σύστημα αναφοράς για τη μελέτη υπό περιορισμό χρησιμοποιήθηκε η κυψελίδα $\Delta\Theta\Sigma$ μαζί με κομμάτια των αντίστοιχων δισκίων αλουμίνας χωρίς υλικό (άδειων).



Σχήμα 2.6. Ροή θερμότητας της καθαρής 4-μεθυλο-3-επτανόλης κατά την ψύξη με ρυθμό 10 K/min και απεικόνιση του προσδιορισμού της θερμοκρασίας υάλου (υποδεικνύεται από τον κύκλο).



Σχήμα 2.7. Σχηματική απεικόνιση των κυψελίδων αναφοράς (αριστερά) και του εξεταζόμενου δείγματος (δεξιά) για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των αλκοολών υπό περιορισμό.

2.7 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

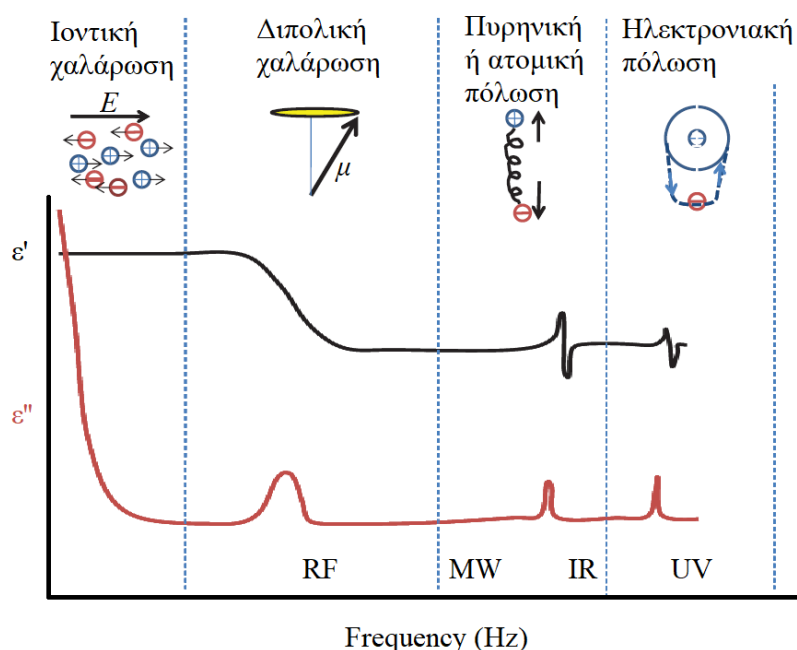
2.7.1 Εισαγωγή

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη μπορεί να μελετηθεί με πληθώρα πειραματικών τεχνικών, ανάλογα με τη συχνότητα της ακτινοβολίας (Σχήμα 2.8). Γενικά, παρατηρούνται διάφοροι μηχανισμοί απόκρισης ενός υλικού στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (συντονισμού ή χαλάρωσης), οι οποίοι κατηγοριοποιούνται ως εξής:⁸

- i. *Ηλεκτρονιακή πόλωση:* Πρόκειται για ένα μηχανισμό συντονισμού στις πολύ υψηλές συχνότητες ($f \sim 10^{15}$ Hz, περιοχή υπεριώδους – UV) όταν σε ένα άτομο ή μόριο το ηλεκτρονιακό νέφος μετατοπίζεται παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτρονιακή πόλωση καθορίζει τις οπτικές ιδιότητες ενός υλικού.
- ii. *Πυρηνική ή ατομική πόλωση:* Είναι ένας μηχανισμός συντονισμού σε υψηλές συχνότητες ($f \sim 10^{13}$ Hz, περιοχή υπέρυθρου) και απαντάται σε ιοντικές ή μερικώς ιοντικές ουσίες, τα μόρια των οποίων αποτελούνται από άτομα με περίσσεια φορτίων ή αντίθετη πολικότητα. Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου παράλληλα με το μοριακό άξονα οδηγεί σε έκταση του ατομικού δεσμού και κατά συνέπεια σε αύξηση της διπολικής ροπής. Στην ατομική πόλωση συνεισφέρει και μια ηλεκτρονιακή συνιστώσα, λόγω της ισχυρής σύζευξης των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα. Ένα μόριο μπορεί να έχει περισσότερες από μία συχνότητες τέτοιου είδους.
- iii. *Διπολική χαλάρωση:* Πρόκειται για τη χαλάρωση των εγγενών διπόλων των μορίων, με χρονικές κλίμακες από $\sim 10^{-9}$ s έως και ώρες ή ακόμη και χρόνια (γήρανση κάτω από τη θερμοκρασία υάλου). Απουσία ηλεκτρικού πεδίου, οι μόνιμες διπολικές ροπές των μορίων προσανατολίζονται τυχαία, οδηγώντας σε μηδενική συνολική διπολική ροπή. Εφαρμόζοντας εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τα δίπολα τείνουν να ευθυγραμμιστούν με την κατεύθυνσή του και η μέση διπολική ροπή είναι πλέον μη μηδενική.
- iv. *Ιοντική χαλάρωση:* Σχετίζεται με την ιοντική αγωγιμότητα και τη διεπιφανειακή ή χωρική πόλωση. Η ιοντική αγωγιμότητα είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός στις χαμηλές συχνότητες και τις υψηλές θερμοκρασίες. Η διεπιφανειακή πόλωση παρατηρείται όταν

παγιδεύονται φορτία στις διεπιφάνειες ετερογενών συστημάτων (πόλωση Maxwell – Wagner – Sillars, MWS) ή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (πόλωση ηλεκτροδίων – electron polarization, EP).

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία (ΔΦ) αποτελεί μία από τις πιο χρήσιμες τεχνικές καθώς μπορεί να εφαρμοστεί σε υλικά με εγγενή ηλεκτρικά δίπολα για τη μελέτη τόσο της δυναμικής όσο και της δομής τους. Καλύπτει μία ευρεία περιοχή συχνοτήτων, η οποία γενικά κυμαίνεται από 10^{-6} έως 10^{12} Hz επιτρέποντας τη μελέτη της διπολικής και ιοντικής χαλάρωσης (μηχανισμοί iii και iv).⁸⁻¹⁰ Στην παρούσα εργασία, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή συχνοτήτων από 10^{-2} έως 10^7 Hz.



Σχήμα 2.8. Σχηματική απεικόνιση του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης και οι διάφοροι μηχανισμοί απόκρισης ενός υλικού στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, για μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων.⁸

2.7.2 Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, τα μόνιμα δίπολα ενός υλικού προσανατολίζονται τυχαία, απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Εάν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, \vec{E} , τα δίπολα τείνουν να ευθυγραμμιστούν με την κατεύθυνσή του με αποτέλεσμα η μέση διπολική ροπή να είναι μη μηδενική. Για ένα σύστημα με μόνο ένα είδος διπόλων, η μακροσκοπική πόλωση \vec{P} σχετίζεται με τις μικροσκοπικές μόνιμες διπολικές ροπές $\vec{\mu}_i$ των μορίων σε έναν όγκο V

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i + \vec{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle + \vec{P}_\infty \quad (2.5)$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των διπόλων στο σύστημα, $\langle \vec{\mu} \rangle$ είναι η μέση διπολική ροπή και \vec{P}_∞ είναι η επαγόμενη πόλωση (ηλεκτρονιακή και ατομική). Με τη μακροσκοπική πόλωση συνδέεται η διηλεκτρική συνάρτηση ϵ^* μέσω της σχέσης

$$\vec{P} = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0\vec{E} \quad (2.6)$$

όπου $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Η διηλεκτρική συνάρτηση είναι μιγαδική συνάρτηση που εξαρτάται από την κυκλική συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου, $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$, όπου ϵ' είναι το πραγματικό μέρος και ϵ'' το φανταστικό μέρος. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται αντιστρέψιμα στο σύστημα ανά περίοδο, ενώ το φανταστικό μέρος με τις ενεργειακές απώλειες του συστήματος ανά περίοδο.

Θεωρώντας ότι τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή ενός διπόλου ισούται με το εξωτερικό (εφαρμοζόμενο) ηλεκτρικό πεδίο, η μέση τιμή της διπολικής ροπής δίνεται από την αντιστάθμιση της θερμικής ενέργειας και την ενέργεια αλληλεπίδρασης U ενός διπόλου με το ηλεκτρικό πεδίο ($U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$):

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int_{4\pi} \vec{\mu} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_{4\pi} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (2.7)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία, k_B η σταθερά του Boltzmann και $d\Omega$ η στοιχειώδης στερεά γωνία. Εφόσον στην πόλωση συνεισφέρει μόνο η συνιστώσα της διπολικής ροπής που είναι παράλληλη προς το εξωτερικό πεδίο, η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι $U = -\mu E \cos \theta$, όπου θ είναι η γωνία μεταξύ της διπολικής ροπής $\vec{\mu}$ και του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} , και η εξ. (2.7) απλοποιείται σε:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int_0^\pi \vec{\mu} \cos \theta \exp\left(\frac{\mu E \cos \theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E \cos \theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta} \quad (2.8)$$

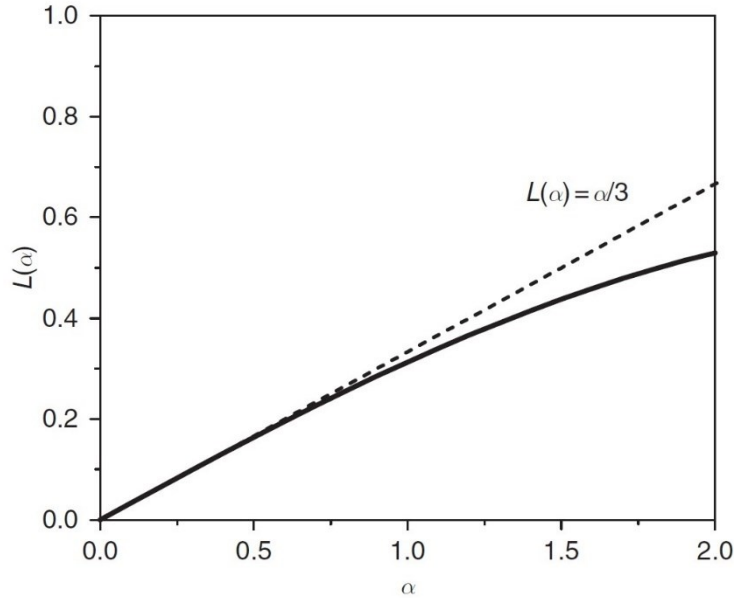
Αντικαθιστώντας $x = \mu E \cos \theta / (k_B T)$ και $a = \mu E / (k_B T)$ όπου $\mu = \mu \langle \cos \theta \rangle$, προκύπτει:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{a} \frac{\int_{-a}^a x \exp(x) dx}{\int_{-a}^a \exp(x) dx} = \frac{\exp a + \exp(-a)}{\exp a - \exp(-a)} - \frac{1}{a} = \coth(a) - \frac{1}{a} = L(a) \quad (2.9)$$

όπου $L(a)$ είναι η συνάρτηση Langevin που δίνεται από το ανάπτυγμα $L(a) = \frac{1}{3}a - \frac{1}{45}a^3 + \frac{2}{945}a^5 - \frac{1}{4725}a^7 + \dots$ (Σχήμα 2.9). Για μικρές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου ισχύει η γραμμική προσέγγιση $L(a) \sim a/3$. Έτσι, η διπολική ροπή εμφανίζει γραμμική εξάρτηση από το ηλεκτρικό πεδίο και δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \vec{\mu} \rangle \cong \frac{\mu^2}{3k_B T} \vec{E} \quad (2.10)$$

η οποία περιγράφει τη γραμμική περιοχή (ένταση ηλεκτρικού πεδίου $\sim 10^4 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$). Τα πειράματα της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκαν στη γραμμική περιοχή.



Σχήμα 2.9. Εξάρτηση της συνάρτησης Langevin από το a , $L(a)$ (συνεχής γραμμή), μαζί με τη γραμμική προσέγγιση $L(a) = a/3$ διακεκομμένη γραμμή για $a < 1$.⁸

Από τις εξ. (2.5), (2.6) και (2.10), η συνεισφορά της προσανατολιστικής πόλωσης στη διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να υπολογιστεί ως

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2 N}{k_B T V}, \quad \epsilon_\infty = 1 + \frac{P_\infty}{\epsilon_0 E} \quad (2.11)$$

όπου $\epsilon_S = \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega)$ και $\epsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega)$ είναι τα όρια της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες, αντίστοιχα. Το ϵ_∞ καλύπτει όλες τις συνεισφορές στη διηλεκτρική συνάρτηση λόγω της ηλεκτρονιακής και ατομικής πόλωσης P_∞ στην περιοχή συχνοτήτων του ορατού.

Η εξ. (2.11) επιτρέπει την εκτίμηση της μέσης μοριακής διπολικής ροπής, $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$, από τις διηλεκτρικές καμπύλες, δεδομένου ότι (α) τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, κάτι που ισχύει μόνο για πολύ αραιά συστήματα και (β) η επίδραση του τοπικού πεδίου (θωράκιση από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο) είναι αμελητέα. Ο Onsager¹¹ αντιμετώπισε το πρόβλημα της επίδρασης του τοπικού πεδίου για πολικά μόρια, λαμβάνοντας υπ' όψιν την ενίσχυση της μόνιμης διπολικής ροπής ενός μορίου με σφαιρικό σχήμα, $\vec{\mu}$, που βρίσκεται σε μια σφαιρική κοιλότητα ενός διηλεκτρικού συνεχούς, από την πόλωση του περιβάλλοντος. Η θεωρία δίνει

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V} \quad (2.12)$$

όπου F είναι ο παράγοντας του τοπικού πεδίου (παράγοντας Onsager):

$$F = \frac{\varepsilon_S(\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_S + \varepsilon_\infty)} \quad (2.13)$$

Η εξ. (2.12) χρησιμοποιείται για την εκτίμηση των διπολικών ροπών διπόλων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, ενώ αποτυγχάνει στην περίπτωση πολικών μορίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Συνεπώς, οι Kirkwood και Fröhlich εισήγαγαν τον παράγοντα συσχέτισης των διπόλων, g_K , ο οποίος λαμβάνει υπ' όψιν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διπόλων.⁹ Ο παράγοντας συσχέτισης Kirkwood – Fröhlich ορίζεται ως

$$g_K = \frac{\langle \sum_i \vec{\mu}_i \sum_j \vec{\mu}_j \rangle}{N_0 \mu^2} = 1 + \frac{\langle \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{i < j} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \rangle}{N_0 \mu^2} = \frac{\mu_{interact}^2}{\mu^2} \quad (2.14)$$

όπου μ^2 είναι το τετράγωνο της μέσης τιμής της διπολικής ροπής μη αλληλεπιδρώντων μορίων, μεμονωμένων μορίων που μπορεί να μετρηθεί. Ο παράγοντας g_K μπορεί να είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος της μονάδας, ανάλογα με το αν τα γειτονικά μόρια έχουν την τάση να προσανατολίζονται αντι-παράλληλα ή παράλληλα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η τιμή $g_K = 1$ αντιστοιχεί σε μη-σχετιζόμενα μόρια. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τον παράγοντα Kirkwood – Fröhlich, η διηλεκτρική συνάρτηση γράφεται ως

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} g_K F \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V} \quad (2.15)$$

με $g_K = 1 + z \langle \cos \psi \rangle$, όπου z είναι ο αριθμός σύνταξης και ψ η γωνία μεταξύ του εξεταζόμενου διπόλου και ενός γειτονικού. Συχνά, ο παράγοντας g_K είναι δύσκολο να μετρηθεί και αντί αυτού μετριέται η φαινόμενη διπολική ροπή (effective dipole moment), μ_{eff} :

$$\mu_{eff} = (g_K \mu^2)^{1/2} \quad (2.16)$$

2.7.3 Απόκριση παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου

Η πόλωση που δημιουργείται από ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, $\vec{E}(t)$, στο πλαίσιο της θεωρίας γραμμικής απόκρισης (δηλ. για μικρή ένταση του ηλεκτρικού πεδίου) δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_\infty + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \frac{d\vec{E}(t')}{dt'} dt' \quad (2.17)$$

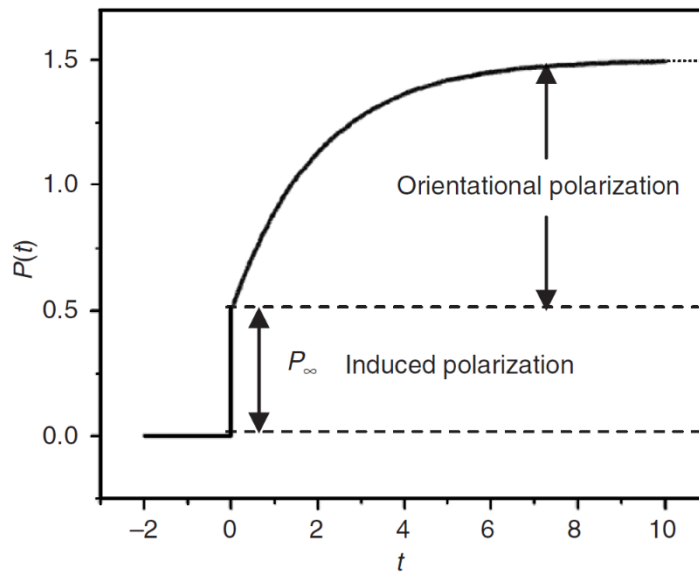
όπου $\varepsilon(t)$ είναι η χρονο-εξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση και \vec{P}_∞ η συνολική επαγόμενη πόλωση. Η εξ. (2.17) βασίζεται αποκλειστικά στη γραμμικότητα (η απόκριση του συστήματος σε δύο διαταραχές είναι το άθροισμα των δύο μεμονωμένων αποκρίσεων) και στην αιτιότητα (μόνο διαταραχές που συνέβησαν σε προγενέστερο χρόνο συνεισφέρουν στην απόκριση σε

χρόνο t). Η $\vec{P}(t)$ μπορεί να μετρηθεί απευθείας ως η χρονο-εξαρτώμενη απόκριση που προκαλείται από μια αλλαγή στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σαν "σκαλοπάτι" (Σχήμα 2.10). Εάν εφαρμοστεί περιοδικό ηλεκτρικό πεδίο $\vec{E}(\omega, t) = E_0 \exp(-i\omega t)$ στο σύστημα, από την εξ. (2.17) και μέσω της σχέσης

$$\vec{P}(\omega, t) = \varepsilon_0[\varepsilon^*(\omega) - 1]\vec{E}(\omega, t) \quad (2.18)$$

προκύπτει η διηλεκτρική συνάρτηση, η οποία μέσω μετασχηματισμού Fourier δίνεται ως

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (2.19)$$



Σχήμα 2.10. Σχηματική απεικόνιση της χρονικής εξάρτησης της πόλωσης. Για $t = 0$, η χρονο-εξαρτώμενη πόλωση, $\vec{P}(t)$, ισούται με την επαγόμενη πόλωση, \vec{P}_∞ , ενώ για $t > 0$ ισούται με την προσανατολιστική πόλωση.⁸

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της $\varepsilon^*(\omega)$ συνδέονται μέσω των σχέσεων Kramers – Kronig,⁹

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad (2.20)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi [\varepsilon'(\xi) - \varepsilon_\infty]}{\xi^2 - \omega^2} d\xi + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.21)$$

όπου ξ είναι μια μιγαδική ποσότητα. Οι εξ. (2.20) και (2.21) παρέχουν την ίδια πληροφορία για την περίπτωση που απουσιάζει η πόλωση MWS και EP. Επιπλέον, η εξ. (2.21) περιέχει και

έναν όρο αγωγιμότητας, $\sigma/\varepsilon_0\omega$, ο οποίος είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός στις χαμηλές συχνότητες. Εφαρμόζοντας το όριο $\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$, προκύπτει η σχέση

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) d \ln\omega \quad (2.22)$$

σύμφωνα με την οποία μπορεί να υπολογιστεί η διηλεκτρική ένταση, ολοκληρώνοντας το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης $\varepsilon^*(\omega)$.

Η απόκριση ενός συστήματος μπορεί επίσης να εκφραστεί μέσω του μιγαδικού ηλεκτρικού μέτρου, $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$, το οποίο συνδέεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης

$$M^*(\omega)\varepsilon^*(\omega) = 1 \quad (2.23)$$

Σύμφωνα με το θεώρημα διακύμανσης-διασποράς (fluctuation-dissipation theorem, FDT),¹² τα μακροσκοπικά μεγέθη $\varepsilon^*(\omega)$, $M^*(\omega)$ αντανακλούν τις μικροσκοπικές ιδιότητες του υλικού. Η διηλεκτρική συνάρτηση, $\varepsilon^*(\omega)$, σχετίζεται με τη συνάρτηση συσχέτισης μέσω μετασχηματισμού Fourier:

$$\Phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle}{\langle \vec{\mu}^2 \rangle} \quad (2.24)$$

όπου t είναι ο χρόνος. Είναι προφανές ότι $\Phi(0) = 1$ και $\Phi(t \rightarrow \infty) = 0$. Τα $\varepsilon(t)$ και $\varepsilon^*(\omega)$ σχετίζονται με τη συνάρτηση συσχέτισης μέσω των σχέσεων

$$\Phi(t) = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \quad (2.25)$$

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.26)$$

Επομένως, το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης μπορεί να υπολογιστεί από τις παρακάτω εξισώσεις της συνάρτησης συσχέτισης:

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = 1 - \omega \int_0^\infty \Phi(t) \sin(\omega t) dt \quad (2.27)$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \Phi(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.28)$$

2.7.4 Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης – μηχανισμός Debye

Κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το σύστημα τίθεται ελαφρώς εκτός ισορροπίας, καθώς, όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, τα δίπολα τείνουν να ευθυγραμμιστούν με την κατεύθυνσή του. Με την απομάκρυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το σύστημα επανέρχεται στην κατάσταση ισορροπίας. Τα δίπολα "χαλαρώνουν" και επιστρέφουν στον

αρχικό τους προσανατολισμό. Η απλούστερη περίπτωση για να περιγραφεί η χαλάρωση του συστήματος, είναι όλα τα δίπολα να έχουν τον ίδιο χρόνο χαλάρωσης, τ_D (μοντέλο Debye). Τότε, ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης περιγράφεται από τη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D}\vec{P}(t) \quad (2.29)$$

Η λύση της εξ. (2.29) έχει εκθετική μορφή και περιγράφεται από τη συνάρτηση συσχέτισης,

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.30)$$

Η διηλεκτρική συνάρτηση στο χώρο των χρόνων έχει την μορφή

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.31)$$

ενώ στο χώρο των συχνοτήτων γράφεται

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 - i\omega \int_0^\infty \exp\left(\frac{-t}{\tau_D}\right) \exp(-i\omega t) dt \right] \\ \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 - \frac{i\omega\tau_D}{1 + i\omega\tau_D} \right) \\ \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Επομένως, το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης είναι:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \frac{1}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (2.33)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (2.34)$$

Στο Σχήμα 2.11 απεικονίζονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για ένα μηχανισμό χαλάρωσης Debye. Η θέση του μεγίστου του $\varepsilon''(\omega)$ βρίσκεται κοντά στη μέση του σκαλοπατιού του $\varepsilon'(\omega)$.

Όπως αναφέρθηκε, στο απλούστερο μοντέλο χαλάρωσης του Debye όλα τα δίπολα χαλαρώνουν με τον ίδιο χρόνο, τ_D , ο οποίος αντιστοιχεί σε μια χαρακτηριστική συχνότητα $f_{max} = \omega_{max}/2\pi = 1/(2\pi\tau_{max})$. Γύρω από τη συχνότητα f_{max} η κατανομή των χρόνων είναι συμμετρική. Γενικά, σπάνια παρατηρείται μια τέτοια συμμετρική κατανομή χρόνων. Με την επιλογή της συνάρτησης Kohlrausch – Williams – Watt,^{13,14} ως συνάρτηση συσχέτισης:

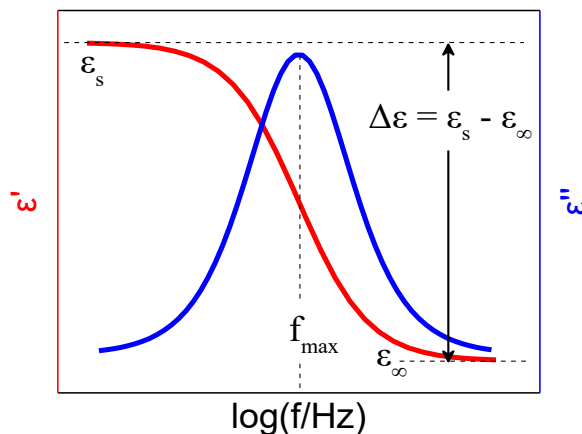
$$\Phi(t) = \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}}\right] \quad (2.35)$$

όπου η παράμετρος β_{KWW} παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1, η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να περιγραφεί από εμπειρικές εξισώσεις, οι οποίες επεκτείνουν τη συνάρτηση Debye. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανάλυση των δεδομένων (Πίνακας 2.2) είναι

οι: Kohlrausch – Williams – Watt (KWW), Cole – Cole (CC), Cole – Davidson (CD) και Havriliak – Negami (HN). Η τελευταία (HN) είναι ακριβέστερη και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 2.2. Εξισώσεις για τη διηλεκτρική συνάρτηση και οι αντίστοιχες σχέσεις για τη συσχέτιση των χαρακτηριστικών χρόνων με την προσαρμογή μέσω των παραπάνω εξισώσεων στη διηλεκτρική συνάρτηση, ε^* , και το ηλεκτρικό μέτρο, M^* .

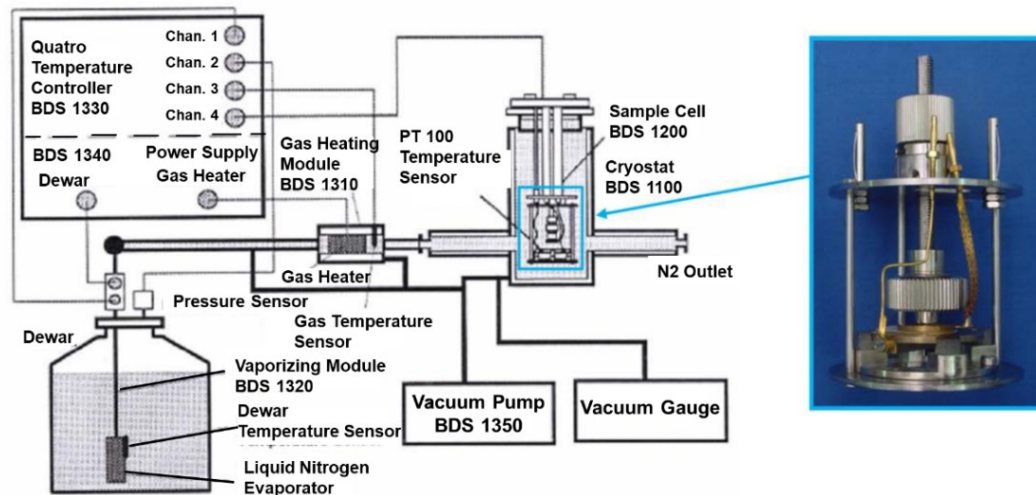
Εξίσωση	Διηλεκτρική συνάρτηση	Χρόνοι
Debye:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$	$\tau_M = \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\right)$
KWW:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \times \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^\beta\right]\right]$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\right)^{\frac{1}{\beta}}$
CC:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^a}$	$\tau_M = \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\right)^{\frac{1}{a}}$
CD:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$
HN:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^a]^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_\infty}\right)^{-\frac{1}{a}}$



Σχήμα 2.11. Σχηματική αναπαράσταση του πραγματικού (ε') και του φανταστικού (ε'') μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε^* , συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας του ηλεκτρικού πεδίου για κατανομή χρόνων Debye.

2.7.5 Πειραματική διάταξη

Για τη μέτρηση της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της θερμοκρασίας, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα BDS της Novocontrol (Σχήμα 2.12), αποτελούμενο από έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Alpha) και ένα διηλεκτρικό μετατροπέα ευρείας ζώνης. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 107 – 297 K σε ατμοσφαιρική πίεση και για συχνότητες από 10^{-2} έως 10^7 Hz. Τα δείγματα απουσία περιορισμού τοποθετήθηκαν μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων διαμέτρου 20 mm και είχαν πάχος ~ 50 μm . Το τελευταίο καθορίστηκε με τη χρήση τεφλόν αντίστοιχου πάχους. Υπό περιορισμό, το πάχος καθορίστηκε από τα δισκία αλουμίνιας (100 μm) και τα ηλεκτρόδια είχαν διάμετρο 10 mm. Η θερμοκρασία ελεγχόταν με ένα σύστημα Novocontrol Quatro Cryosystem συνεχούς ροής αερίου αζώτου, με ακρίβεια ± 0.05 $^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 2.12. (αριστερά) Η πειραματική διάταξη του συστήματος $\Delta\Phi$ με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία υπό ατμοσφαιρική πίεση, μαζί με το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας. (δεξιά) Μεγέθυνση τμήματος της κυψελίδας με τα δύο ηλεκτρόδια.

Στο Σχήμα 2.13 απεικονίζεται η διάταξη για τη μέτρηση της σύνθετης αντίστασης ενός πυκνωτή, που έχει ως διηλεκτρικό το προς μελέτη δείγμα. Εφαρμόζοντας στους οπλισμούς του πυκνωτή ένα ημιτονοειδές ηλεκτρικό πεδίο, $E^*(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$, με γωνιακή συχνότητα, ω , και με ένταση πεδίου μέσα στα όρια της γραμμικής απόκρισης, η ηλεκτρική διαπερατότητα προκύπτει από τη μιγαδική εμπέδηση, $Z^*(\omega)$, ως:

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_1}{I_s} = -\frac{U_1}{U_2} Z_X \quad (2.36)$$

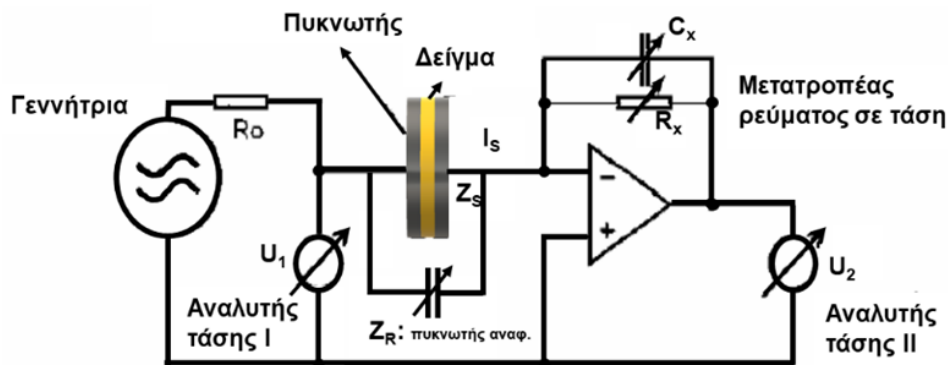
όπου, Z_X , είναι η σύνθετη αντίσταση των παράλληλα συνδεδεμένων R_X και C_X . Η διηλεκτρική συνάρτηση, $\epsilon^*(\omega)$, υπολογίζεται από την εξίσωση

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 |Z|^2} \\ \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 |Z|^2} \end{cases} \quad (2.37)$$

όπου, C_0 , είναι η χωρητικότητα απουσία διηλεκτρικού, η οποία υπολογίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή (αν το υλικό είναι ωμικός αγωγός, τότε, $Z = R$, $\varepsilon' = 0$, και, $\varepsilon'' = 1/\omega RC_0$, δηλαδή η ιοντική αγωγιμότητα εμφανίζεται μόνο στο φανταστικό μέρος). Μετά τον υπολογισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης εύκολα προκύπτουν οι παρακάτω εξισώσεις για το ηλεκτρικό μέτρο, $M^*(\omega)$, και την αγωγιμότητα, $\sigma^*(\omega)$:

$$M^*(\omega) = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \\ M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \end{cases} \quad (2.38)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma' + i\sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \Rightarrow \begin{cases} \sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \\ \sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon' \end{cases} \quad (2.39)$$



Σχήμα 2.13. Το κύκλωμα διηλεκτρικών μετρήσεων. Το προς μέτρηση δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή και καταγράφεται η σύνθετη αντίσταση, από την οποία προκύπτει η διηλεκτρική συνάρτηση, $\varepsilon^*(\omega)$, το ηλεκτρικό μέτρο, $M^*(\omega)$, και η αγωγιμότητα, $\sigma^*(\omega)$.

2.7.6 Ανάλυση των μετρήσεων ΔΦ

Οι μηχανισμοί ηρέμησης ακολουθούν συνήθως την κατανομή Kohlrausch – Williams – Watts (KWW). Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της συνάρτησης Havriliak – Negami (HN) που έχει αποδειχθεί ότι είναι η ακριβέστερη διηλεκτρική συνάρτηση για την περιγραφή ασύμμετρων κατανομών.

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, T, P) - \varepsilon_\infty(T, P)}{\Delta\varepsilon(T, P)} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^a)^\gamma} \quad (2.40)$$

όπου, $\Delta\epsilon$, είναι η ένταση του μηχανισμού χαλάρωσης, τ_{HN} , είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος της HN και α και γ , είναι οι παράμετροι που περιγράφουν τη συμμετρική και ασύμμετρη διαπλάτυνση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, αντίστοιχα. Η διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται γενικά από την πίεση, τη θερμοκρασία και τη συχνότητα όμως εδώ θα αναλυθούν μόνο οι δύο τελευταίες εξαρτήσεις. Οι μέγιστοι χρόνοι ηρέμησης, τ_{max} , εξήχθησαν από τις θέσεις των μεγίστων στις καμπύλες του φανταστικού μέρους, ϵ'' , της διηλεκτρικής συνάρτησης και συνδέονται με το χρόνο, τ_{HN} , ως εξής:

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\alpha\gamma\pi}{2(1+\gamma)}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2(1+\gamma)}\right)} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2.41)$$

Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα έγινε με άθροισμα τόσων συναρτήσεων HN όσοι ήταν και οι μηχανισμοί που εμφανίζονταν ταυτόχρονα στις καμπύλες απωλειών (ϵ''). Για την ανάλυση των κρυσταλλικών αλκοολών χρησιμοποιήθηκαν οι καμπύλες ϵ'' , ενώ στην ανάλυση των άμορφων αλκοολών και του άμορφου νερού οι τ_{max} εξήχθησαν από την παράγωγο του ϵ' ως προς τη γωνιακή συχνότητα, ω ($\epsilon''_{der} = -(\pi/2)d\epsilon'/d\ln\omega$). Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται όταν δεν διακρίνονται καλά οι μηχανισμοί χαλάρωσης. Αναλυτικά, οι εξισώσεις που συνδέουν τα ϵ' , ϵ'' , και ϵ''_{der} με τη συνάρτηση HN είναι:

$$\epsilon'_{HN} = \Delta\epsilon \frac{\cos\theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (2.42)$$

$$\epsilon''_{HN} = \Delta\epsilon \frac{\sin\theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (2.43)$$

$$\epsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \Delta\epsilon \frac{\alpha\gamma(\omega\tau)^\alpha \left(\cos\left(\theta - \frac{\alpha\pi}{2}\right) + \cos\theta (\omega\tau)^\alpha\right)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{(1+\gamma/2)}} \quad (2.44)$$

όπου

$$\theta = \gamma \tan^{-1} \left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right) \quad (2.45)$$

Στη συνάρτηση HN οι παράμετροι α και γ συχνά αναφέρονται και ως m και n , αντίστοιχα.

2.7.7 Ανάλυση διηλεκτρικών μετρήσεων υπό περιορισμό

Για την ανάλυση των μετρήσεων των αλκοολών υπό περιορισμό σε πόρους αλουμίνας, έγινε η εξής προσέγγιση: το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι παράλληλο με τον άξονα των πόρων,

επομένως το ισοδύναμο κύκλωμα αποτελείται από δύο πυκνωτές σε παράλληλη σύνδεση (Σχήμα 2.14), με διηλεκτρικές συναρτήσεις ϵ_{alc}^* και ϵ_{AAO}^* , και κλάσματα όγκου φ_{alc} και φ_{AAO} , αντίστοιχα, για την υπό μελέτη αλκοόλη και την αλουμίνα. Η ολική μετρούμενη εμπέδηση (Z_{meas}^*) δίνεται από τη σχέση

$$1/Z_{meas}^* = 1/Z_{alc}^* + 1/Z_{AAO}^* \quad (2.46)$$

από την οποία προκύπτει η διηλεκτρική συνάρτηση του σύνθετου πυκνωτή ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$):

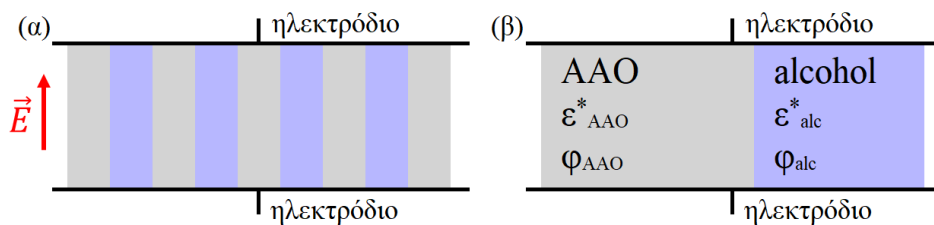
$$\epsilon_{meas}^* = \varphi_{alc}\epsilon_{alc}^* + \varphi_{AAO}\epsilon_{AAO}^* \quad (2.47)$$

Για τα κλάσματα όγκου ισχύει η σχέση $\varphi_{alc} = 1 - \varphi_{AAO}$, και το πορώδες της αλουμίνας είναι $\varphi = \varphi_{alc}$. Επομένως, το πορώδες μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\varphi = (\epsilon'_{meas} - \epsilon'_{AAO})/(\epsilon'_{alc} - \epsilon'_{AAO}) \quad (2.48)$$

από τη διηλεκτρική διαπερατότητα της αλουμίνας στις υψηλές συχνότητες (ϵ'_{AAO}) και τη στατική διηλεκτρική διαπερατότητα της αλκοόλης (ϵ'_{alc}). Η μετρούμενη διηλεκτρική διαπερατότητα (ϵ'_{meas}) αναφέρεται στο άθροισμα των μοριακών μηχανισμών χαλάρωσης του συστήματος σε μία θερμοκρασία.

Στις καμπύλες της 1-προπανόλης υπό περιορισμό, εφαρμόστηκαν οι παραπάνω σχέσεις και υπολογίστηκε το πορώδες των δισκίων αλουμίνας που χρησιμοποιήθηκαν (στη θερμοκρασία των 121 K). Οι τιμές για το φ , ήταν 0.128, 0.036, 0.137, 0.028 και 0.038 για πόρους διαμέτρων 400 nm, 100 nm, 65 nm, 40 nm και 20 nm, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.14. Σχηματική απεικόνιση της πραγματικής γεωμετρίας που χρησιμοποιήθηκε (α) και του ισοδύναμου κυκλώματος (β).

Στη συνέχεια, για την ανάλυση της 1-προπανόλης υπό περιορισμό (ϵ_{conf}^*), έγινε διόρθωση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$\epsilon'_{conf} = (\epsilon'_m - (1 - \varphi)\epsilon'_{AAO})/\varphi \quad (2.49)$$

$$\epsilon''_{conf} = (\epsilon''_m - (1 - \varphi)\epsilon''_{AAO})/\varphi \quad (2.50)$$

για όλα τα δισκία εκτός από εκείνο με πόρους διαμέτρου 20 nm, όπου το σήμα ήταν πολύ χαμηλό.

2.8 Αναφορές

1. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> .
2. <https://www.molinstincts.com/structure/water-cstr-CT1000292221.html>.
3. Masuda, H. & Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **268**, 1466–1468 (1995).
4. Lee, W., Ji, R., Gösele, U. & Nielsch, K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat. Mater.* **5**, 741–747 (2006).
5. Katz, M. J., Brown, Z. J., Colón, Y. J., Siu, P. W., Scheidt, K. A., Snurr, R. Q., Hupp, J. T. & Farha, O. K. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. *Chem. Commun.* **49**, 9449–9451 (2013).
6. Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F. & Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*. (Springer, 2003).
7. Suzuki, Y., Duran, H., Steinhart, M., Kappl, M., Butt, H.-J. & Floudas, G. Homogeneous Nucleation of Predominantly Cubic Ice Confined in Nanoporous Alumina. *Nano Lett.* **15**, 1987–1992 (2015).
8. Floudas, G. Dielectric Spectroscopy. in *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (eds. Matyjaszewski, K. & Möller, M.) (2012).
9. Kremer, F. & Schönhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. (Springer, 2002).
10. Floudas, G., Paluch, M., Grzybowski, A. & Ngai, K. L. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems. Effects of Pressure*. (Springer, 2011).
11. Onsager, L. Electric moments of molecules in liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486–1493 (1936).
12. Callen, H. B. & Welton, T. A. Irreversibility and Generalized Noise. *Phys. Rev.* **83**, 34–40 (1951).
13. Kohlrausch, R. Ueber das Dellmann'sche elektrometer. *Ann. Phys.* **148**, 353–405 (1847).
14. Williams, G. & Watts, D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80–85 (1970).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. Πολυμορφισμός των κρυσταλλικών αλκοολών υπό περιορισμό

3.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1, οι κρυσταλλικές αλκοόλες εμφανίζουν μια σειρά μεταβάσεων μεταξύ κρυσταλλικών φάσεων πριν από την τήξη.¹⁻⁷ Η μεταβολή της ενθαλπίας τους κατά την τήξη είναι υψηλή, μεγαλύτερη από εκείνη των αντίστοιχων αλκανίων,⁸⁻¹⁰ λόγω της επιπρόσθετης συνεισφοράς των υδροξυλικών ομάδων. Το γεγονός αυτό τις καθιστά υποψήφια υλικά για αποθήκευση θερμικής ενέργειας. Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί τρεις κρυσταλλικές φάσεις. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, οι αλκοόλες μεγάλου μήκους, (με αριθμό ανθράκων, $n \geq 11$) εμφανίζουν δύο κρυσταλλικές φάσεις (φάσεις χαμηλών θερμοκρασιών) με μονοκλινική συμμετρία, τις β και γ . Η β -φάση παρατηρείται συνήθως στις αλκοόλες με περιττό αριθμό ανθράκων και η γ -φάση για άρτιο αριθμό ανθράκων. Ανάλογα με τις συνθήκες προετοιμασίας του δείγματος, μερικές φάσεις μπορεί να συνυπάρξουν.^{3,7} Κατά τη θέρμανση, η φάση χαμηλών θερμοκρασιών μετασχηματίζεται στην α -φάση λίγους βαθμούς κάτω από το σημείο τήξης. Η τελευταία είναι κοινή για τις άρτιες και περιττές αλκοόλες και εμφανίζει κοινά χαρακτηριστικά με τη *rotator* φάση των αλκανίων. Η μοναδιαία κυψελίδα της α -φάσης έχει αναφερθεί πως έχει μονοκλινική⁷ ή εξαγωνική^{1-3,5} συμμετρία.

Οι κρυσταλλικές φάσεις των αλκοολών μεγαλύτερου μήκους έχουν μελετηθεί επαρκώς όσον αφορά τη δομή τους. Ωστόσο, δεν υπάρχουν μελέτες στη βιβλιογραφία για τον πολυμορφισμό και τις μεταβάσεις φάσεων των αλκοολών με μικρότερες αλκυλικές αλυσίδες ($n < 11$). Επίσης, ελάχιστες έρευνες έχουν διεξαχθεί για τη μελέτη των κρυσταλλικών αλκοολών υπό περιορισμό και για πόρους με περιορισμένο εύρος διαμέτρων (8 – 15 nm).^{11,12} Ενώ υπάρχει εικόνα για τις κρυσταλλικές φάσεις των αλκοολών, οι διηλεκτρικές ιδιότητες των κρυσταλλικών αλκοολών δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς.¹³⁻¹⁵

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εξετάζεται ο πολυμορφισμός πρωτοταγών κρυσταλλικών αλκοολών με $6 \leq n \leq 12$, απουσία περιορισμού καθώς και σε πόρους αλουμίνας με διαμέτρους από 400 έως 20 nm, μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Παρουσιάζονται τα διαγράμματα ισοροπίας φάσεων υπό περιορισμό, τα οποία παρέχουν πληροφορία για τη σταθερότητα των κρυσταλλικών φάσεων. Επίσης, μέσω περίθλασης ακτίνων X, ταυτοποιούνται οι κρυσταλλικές φάσεις της καθαρής και υπό περιορισμό 1-δωδεκανόλης. Στη συνέχεια, μέσω μετρήσεων της ροής θερμότητας των αλκοολών, εκτιμάται η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ υγρού και κρυστάλλου των αλκοολών

υπό ασθενή και ισχυρό περιορισμό. Τέλος, μελετάται η δυναμική της 1-δωδεκανόλης ($n = 12$) και των μικρότερων αλκοολών ($n = 6, 7$).

3.2 Μεταβάσεις φάσεων στις αλκοόλες απουσία περιορισμού

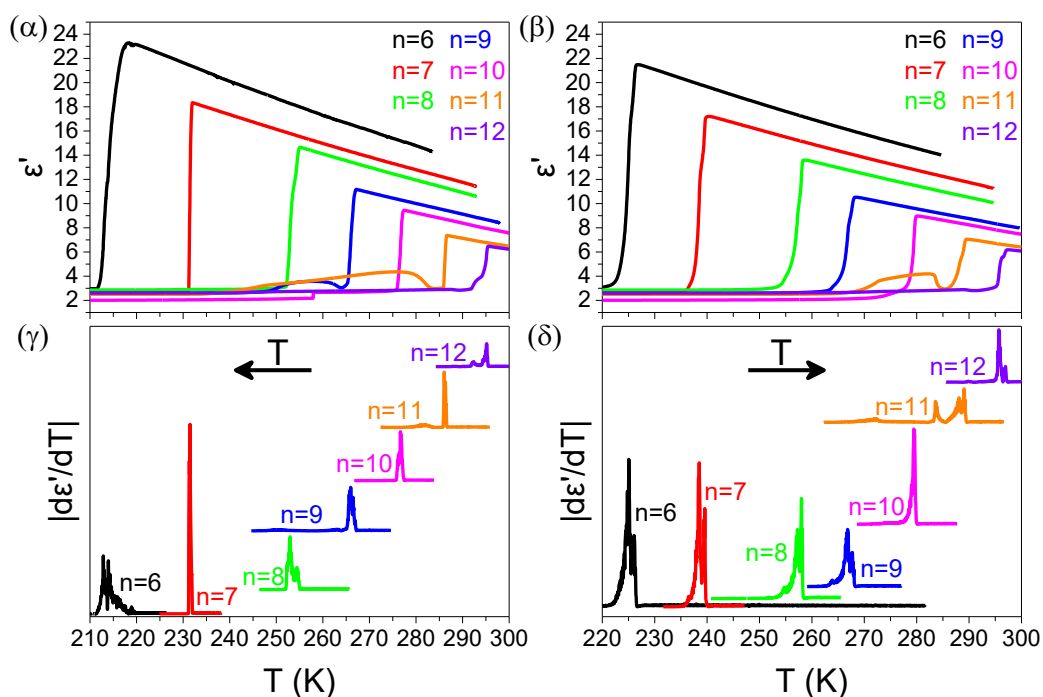
Οι μεταβάσεις φάσεων των κρυσταλλικών αλκοολών απουσία περιορισμού μελετήθηκαν τόσο μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ($\Delta\Theta\Sigma$) όσο και μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ($\Delta\Phi$), μετρώντας τη ροή θερμότητας και τη διηλεκτρική συνάρτηση, αντίστοιχα, κατά την ψύξη και τη θέρμανση με σταθερό ρυθμό. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της $\Delta\Phi$, για σταθερή συχνότητα του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου (0.1 MHz). Κατά την ψύξη (Σχήμα 3.1α), η διηλεκτρική διαπερατότητα των αλκοολών αυξάνεται εμφανίζοντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση T^{-1} , σύμφωνα με τις προβλέψεις για τη συνεισφορά προσανατολισμού στη διηλεκτρική διαπερατότητα ως (μοντέλο Debye/Onsager)^{16,17}

$$\varepsilon'_s - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F g_K \frac{\mu_0^2 N_0}{k_B T V} \quad (3.1)$$

όπου, $F = \varepsilon'_s(\varepsilon_\infty + 2)^2 / 3(2\varepsilon'_s + \varepsilon_\infty)$ είναι ο παράγοντας Onsager, ο οποίος περιγράφει την περίπτωση των πολικών μη-σχετιζόμενων μορίων. N_0/V είναι η αριθμητική πυκνότητα των διπόλων, η οποία εκφράζεται και ως $(\rho/M) N_A$, όπου ρ είναι η πυκνότητα μάζας, M η μοριακή μάζα, N_A ο αριθμός Avogadro και μ_0 η διπολική ροπή ενός μεμονωμένου μορίου. Η τελευταία ποσότητα (μ_0) προκύπτει είτε από μελέτες αραιών διαλυμάτων είτε θεωρητικά. Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε η τελευταία μέθοδος, με υπολογισμούς που εκτελέστηκαν από τον Δρ. Γ. Παπαμώκο. Ως παράδειγμα, για τη θεωρητική μελέτη της 1-δωδεκανόλης θεωρήθηκαν τέσσερις διατάξεις/γεωμετρίες των μορίων (Σχήμα 3.2) σε ελεύθερη βελτιστοποίηση. Μεταξύ των διαφορετικών διαμορφώσεων της 1-δωδεκανόλης, εκείνη με τη δίδερη γωνία C–C–O ($\sim 64^\circ$) σε διαμόρφωση gauche βρέθηκε να έχει τη χαμηλότερη ενέργεια και η διπολική ροπή ήταν $\mu_0 = 1.5$ D. Η τιμή της διπολικής ροπής συγκρίνεται με τη διπολική ροπή του δεσμού H–O (~ 1.5 D). Παραδόξως, στη βελτιστοποιημένη δομή (β , Σχήμα 3.2) η διπολική ροπή σχηματίζει γωνία 45° με τον άξονα των ανθράκων σε διαμόρφωση all-trans.

Η εξ. (3.1) περιέχει έναν παράγοντα g_K , ο οποίος δεν είχε ληφθεί υπ' όψιν στη θεωρία των Debye και Onsager, αλλά εισήχθη αργότερα από τους Kirkwood και Fröhlich και ορίζεται ως^{16,17}

$$g_K = 1 + \frac{\langle \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{i<j} \mu_i \cdot \mu_j \rangle}{N_0 \mu^2} \quad (3.2)$$

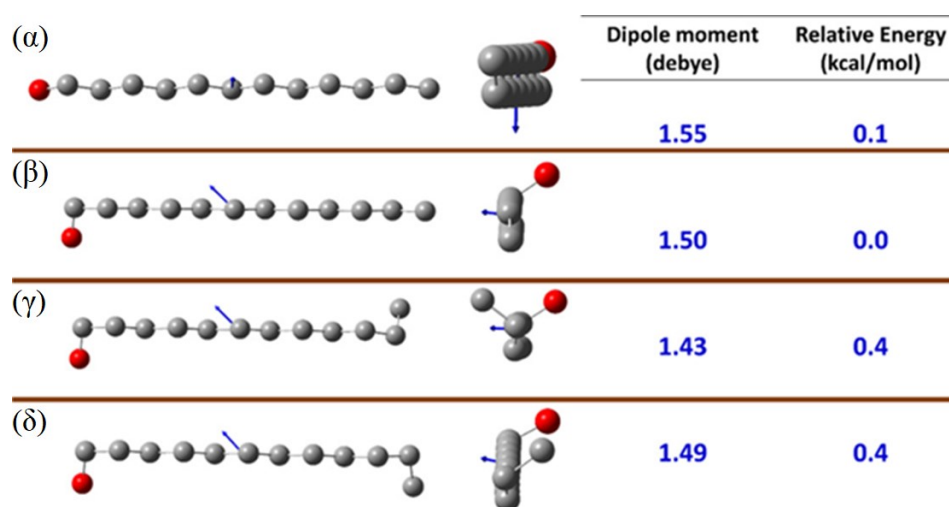


Σχήμα 3.1. (πάνω) Διηλεκτρική διαπερατότητα των αλκοολών με αριθμό ανθράκων, n , από 6 έως 12 απουσία περιορισμού κατά την ψύξη (α) και τη θέρμανση (β) με ρυθμό $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ και συχνότητα του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου 0.1 MHz . (κάτω) Αντίστοιχη πρώτη παράγωγος της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία κατά την ψύξη (γ) και τη θέρμανση (δ).

Ο παράγοντας Kirkwood, g_K , μπορεί να είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος της μονάδας, ανάλογα με το αν τα γειτονικά μόρια έχουν την τάση να προσανατολίζονται αντι-παράλληλα ή παράλληλα μεταξύ τους, αντίστοιχα. Η τιμή $g_K = 1$ αντιστοιχεί σε μη-σχετιζόμενα μόρια. Η διπολική ροπή, η πυκνότητα μάζας, ο δείκτης διάθλασης (n), η διηλεκτρική διαπερατότητα στο όριο των πολύ υψηλών συχνοτήτων ($\epsilon_\infty = n^2$) καθώς και ο υπολογισμένος παράγοντας Kirkwood (μέσω της εξ. (3.1)) για δύο θερμοκρασίες των αλκοολών με $n = 6 - 12$ καταγράφονται στον Πίνακα 3.1. Για όλες τις αλκοόλες, το γινόμενο της θερμοκρασίας επί τη διαφορά της μετρούμενης διηλεκτρικής διαπερατότητας από την τιμή στο όριο των πολύ υψηλών συχνοτήτων ($T\Delta\epsilon$) εμφανίζει επίσης εξάρτηση από τη θερμοκρασία στην υγρή φάση, ενώ σύμφωνα με την εξ. (3.1) θα έπρεπε να είναι ανεξάρτητο. Η εξάρτηση του $T\Delta\epsilon$ από τη θερμοκρασία υποδηλώνει τις θετικές αλληλεπιδράσεις των μορίων στην υγρή φάση των αλκοολών, δηλ. τα μόρια διατάσσονται παράλληλα.

Κατά την ψύξη από την υγρή φάση, παρατηρούνται απότομες αλλαγές της διηλεκτρικής διαπερατότητας για όλες τις αλκοόλες (Σχήμα 3.1α), οι οποίες υποδηλώνουν μετασχηματισμό φάσεων. Οι μεταβάσεις φάσεων διακρίνονται καλύτερα στην παράγωγο της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία (Σχήμα 3.1γ). Η πρώτη πτώση αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση στην α -φάση (rotator), ενώ η δεύτερη απότομη αλλαγή στο μετασχηματισμό της

α -φάσης στη φάση χαμηλών θερμοκρασιών, δηλ. στη β -φάση για τις περιττές αλκοόλες ή στη γ -φάση για τις άρτιες. Για την 1-δωδεκανόλη, οι φάσεις α και γ επιβεβαιώθηκαν με περίθλαση ακτίνων X (βλ. ενότητα 3.3). Τυπικές τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας στις φάσεις α και γ της 1-δωδεκανόλης είναι $\epsilon'_s \approx 3.9$ και $\epsilon'_s \approx 2.89$ σε θερμοκρασία 293 και 285 K, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι προηγούμενες μελέτες δεν ταυτοποίησαν την α -φάση από ισόχρονες μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας της 1-δωδεκανόλης, πιθανότατα λόγω του μικρού θερμοκρασιακού εύρους.¹³⁻¹⁵ Η χαμηλότερη τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας στην α -φάση συγκριτικά με την υγρή φάση είναι σύμφωνη με τη φάση rotator.



Σχήμα 3.2. Γεωμετρίες, διπολικές ροπές και σχετικές ενέργειες για τις βελτιστοποιημένες διατάξεις των μορίων της 1-δωδεκανόλης στο επίπεδο θεωρίας DFT- ω B97X-D και σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. (α) 1-Δωδεκανόλη σε πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση (all-trans). (β) 1-Δωδεκανόλη με τη δίδεδρη γωνία C-C-C-O ($\sim 64^\circ$) σε διαμόρφωση gauche. (γ) 1-Δωδεκανόλη με τις τερματικές δίδεδρες γωνίες C-C-C-O (64°) και C-C-C (63°) σε διαμόρφωση gauche. (δ) 1-Δωδεκανόλη με τις τερματικές δίδεδρες γωνίες C-C-C-O (64°) και C-C-C (-63°) σε εκλειπτική διαμόρφωση. Τα άτομα υδρογόνου δεν απεικονίζονται. Τα άτομα άνθρακα και οξυγόνου υποδεικνύονται από το γκρι και κόκκινο, αντίστοιχα. Τα βέλη υποδεικνύουν τις διπολικές ροπές.

Κατά τη θέρμανση των αλκοολών (Σχήμα 3.1β,δ), παρατηρούνται δύο μεταβάσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στο μετασχηματισμό από τη φάση χαμηλών θερμοκρασιών στην α -φάση και στην τήξη της α -φάσης. Οι μεταβάσεις φάσεων κατά τη θέρμανση βρίσκονται σε συμφωνία με τις μεταβάσεις που παρατηρούνται μέσω ΔΘΣ (Σχήμα 3.3). Οι ενδόθερμες κορυφές είναι διπλές και αντιστοιχούν επίσης στο μετασχηματισμό από τη φάση χαμηλών θερμοκρασιών (β ή γ) στην α -φάση και έπειτα στην τήξη της α -φάσης. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.4, η θερμοκρασία τήξης εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση από τον αριθμό των ανθράκων, n : από $T = 226.3$ K για $n = 6$ σε $T = 296.2$ K για $n = 12$. Η συνολική μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίστηκε ολοκληρώνοντας τις καμπύλες ροής θερμότητας και απεικονίζεται στο Σχήμα

3.5, μαζί με τιμές της βιβλιογραφίας για μεγαλύτερες αλκοόλες (από τη δεκαεπτανόλη μέχρι την εικοσανόλη).⁷ Με την υπόθεση ότι η μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας κατά την τήξη είναι γραμμικές συναρτήσεις του αριθμού των ανθράκων (ή των μεθυλενίων) με συνεισφορές των ομάδων στα άκρα των μορίων, μπορούν να περιγραφούν, αντίστοιχα, από τις σχέσεις

$$\Delta H = h \cdot n + H_0 \quad (3.3)$$

$$\Delta S = \sigma \cdot n + S_0 \quad (3.4)$$

Στις εξ. (3.3) και (3.4) h και σ είναι οι αντίστοιχες συνεισφορές στη μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας ανά μεθυλένιο, ενώ H_0 και S_0 είναι οι συνεισφορές των άκρων των μορίων (δηλ. των ομάδων OH ή CH₃). Η θερμοκρασία τήξης λαμβάνεται ως $T_m = \Delta H / \Delta S$ (η ενέργεια Gibbs, $G = H - TS$, διατηρείται) και προκύπτει η σχέση

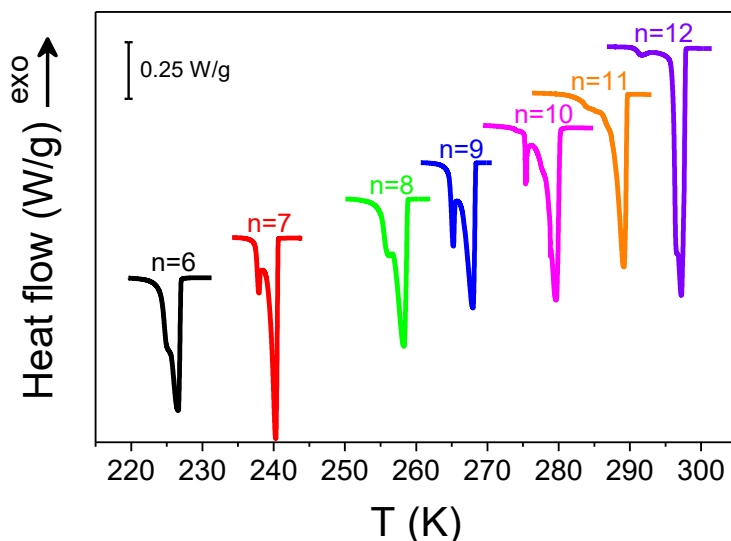
$$T_m = \frac{h}{\sigma} - \frac{\frac{h}{\sigma} \left(\frac{S_0}{\sigma} - \frac{H_0}{h} \right)}{\frac{S_0}{\sigma} + n} \quad (3.5)$$

όπου ο λόγος h/σ υποδεικνύει το σημείο τήξης για άπειρα μεγάλες αλυσίδες αλκοολών (T_∞).

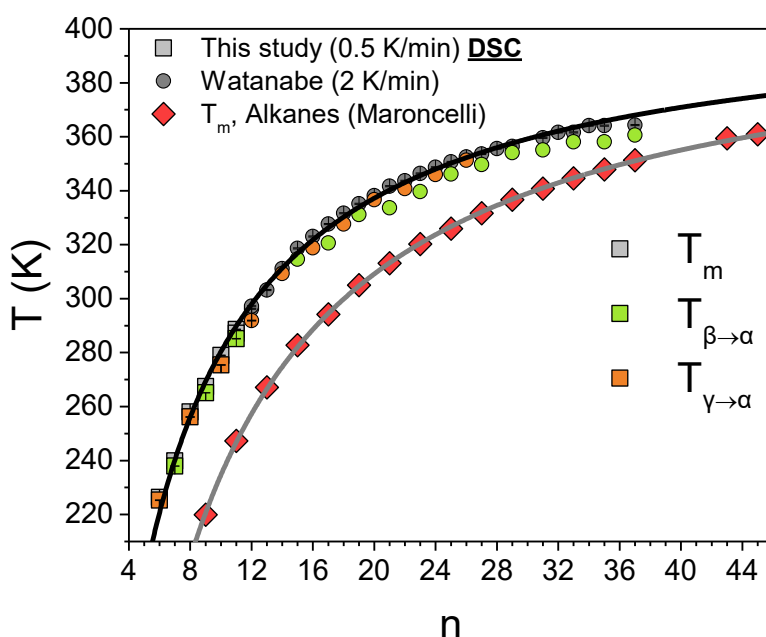
Πίνακας 3.1. Διπολική ροπή (μ)[†], πυκνότητα μάζας (ρ), δείκτης διάθλασης (n), διηλεκτρική διαπερατότητα στο όριο πολύ υψηλών συχνοτήτων ($\epsilon_\infty = n^2$), γινόμενο $T\Delta\epsilon$ και παράγοντας Kirkwood για δύο θερμοκρασίες των αλκοολών με $n = 6 - 12$.

Alcohol	μ (D)	ρ (g/cm ³) ¹⁸	n ¹⁸	ϵ_∞	T (K)	$T\Delta\epsilon$ (K)	g_K
$n = 6$	1.6	815.3	1.416	2.01	280.0	3587	3.84
					222.0	4620	4.83
$n = 7$	1.5	821.9	1.425	2.03	286.0	2906	4.00
					235.2	3747	5.03
$n = 8$	1.6	826.2	1.42	2.02	289.2	2589	3.54
					257.1	3200	4.29
$n = 9$	1.5	827.9	1.434	2.06	292.8	1995	3.44
					268.4	2415	4.08
$n = 10$	1.6	829.7	1.437	2.06	294.8	1748	2.92
					279.3	2010	3.31
$n = 11$	1.5	830	1.439	2.07	305.1	1257	2.68
					287.7	1502	3.13
$n = 12$	1.5	830.9	1.44	2.07	303.3	1191	2.76
					295.0	1300	2.96

[†] Οι διπολικές ροπές υπολογίστηκαν από τον Δρ. Γ. Παπαμώκο.



Σχήμα 3.3. Ροή θερμότητας των αλκοολών με αριθμό ανθράκων, n , από 6 έως 12 απουσία περιορισμού κατά τη θέρμανση με ρυθμό $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Οι καμπύλες είναι κατακόρυφα μετατοπισμένες για σαφήνεια.

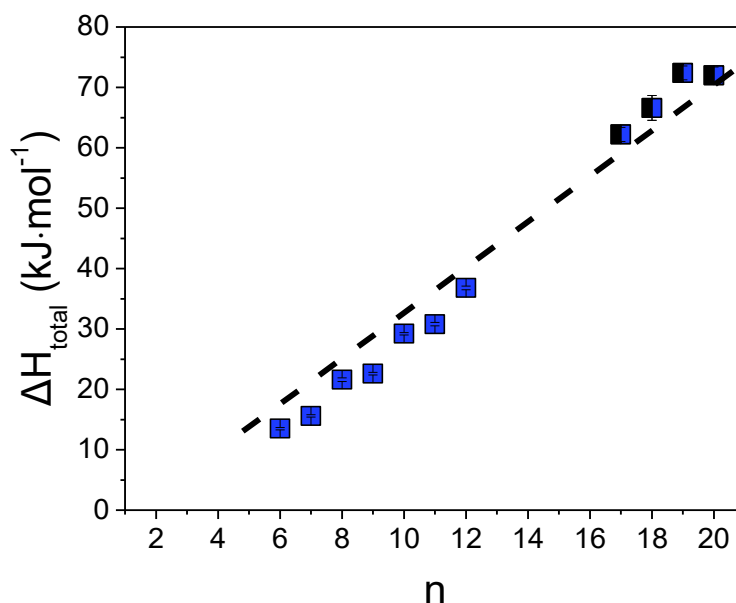


Σχήμα 3.4. (α) Θερμοκρασίες μεταβάσεων των αλκοολών με αριθμό ανθράκων, n , από 6 έως 37. Τα πορτοκαλί, πράσινα και γκρι σύμβολα υποδεικνύουν, αντίστοιχα, τις μεταβάσεις $\gamma \rightarrow \alpha$ (στις άρτιες αλκοόλες), $\beta \rightarrow \alpha$ (στις περιττές αλκοόλες) και την τήξη της α -φάσης. Τα τετράγωνα αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα της παρούσας μελέτης (από τη $\Delta\Theta\Sigma$ κατά τη θέρμανση με ρυθμό $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), ενώ οι κύκλοι είναι βιβλιογραφικά δεδομένα για ρυθμό $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.⁵ Οι κόκκινοι ρόμβοι υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες τήξης των αλκανίων με n από 9 έως 45.¹⁹ Οι γραμμές με μαύρο και γκρι χρώμα είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων των αλκοολών και αλκανίων, αντίστοιχα, στην εξ. (3.5).

Η γραμμική προσαρμογή των δεδομένων ΔH_{total} στο Σχήμα 3.5 (μαζί με τις βιβλιογραφικές τιμές για τις μεγαλύτερες αλκοόλες) εφαρμόστηκε ταυτόχρονα με την

προσαρμογή δεδομένων των θερμοκρασιών τήξης σύμφωνα με την εξ. (3.5) (βλ. παρακάτω). Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων κατά τη θέρμανση (από τις φάσεις χαμηλών θερμοκρασιών β ή γ στην α -φάση) και οι θερμοκρασίες τήξης των υπό μελέτη αλκοολών με $n = 6 - 12$. Στο ίδιο σχήμα συμπεριλαμβάνονται και οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων για μεγαλύτερες αλκοόλες.⁵ Παρατηρείται μια εναλλαγή στις θερμοκρασίες μετάβασης μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων ανάλογα με τον αριθμό των ανθράκων, κυρίως για τις μεγαλύτερες αλκοόλες· οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων είναι μεγαλύτερες στις άρτιες αλκοόλες, υποδηλώνοντας ότι η γ -φάση είναι πιο σταθερή από τη β -φάση. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται επίσης και τα σημεία τήξης των n -αλκανίων με $n = 9 - 45$ για σύγκριση.¹⁹

Για τα n -αλκάνια, η θερμοκρασία τήξης στο όριο απείρου n είναι $\sim 409 \pm 1$ K. Οι θερμοκρασίες τήξης των αλκοολών και των αλκανίων διαφέρουν σημαντικά για τις μικρότερες αλυσίδες (κατά ~ 40 K), ενώ η διαφορά γίνεται μικρότερη με αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας. Για απείρως μεγάλες αλκυλικές αλυσίδες, αναμένεται οι τιμές T_∞ να είναι ίδιες για τις αλκοόλες και τα αλκάνια, καθώς οι συνεισφορές των ομάδων OH γίνονται αμελητέες.



Σχήμα 3.5. Μεταβολή της ενθαλπίας των αλκοολών με αριθμό ανθράκων (n) από 6 έως 12 κατά τη θέρμανση. Οι τιμές προέκυψαν από το μέσο όρο μεταξύ διαφορετικών μετρήσεων με ρυθμούς 5, 2, 1 και $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Δεδομένα από τη βιβλιογραφία συμπεριλαμβάνονται επίσης για μεγαλύτερες αλκοόλες ($n = 17-20$).⁷ Η διακεκομμένη γραμμή είναι αποτέλεσμα γραμμικής προσαρμογής των δεδομένων ταυτόχρονα με την προσαρμογή των $T_m(n)$, από το οποίο προκύπτει $H_0/h = -1.32$.

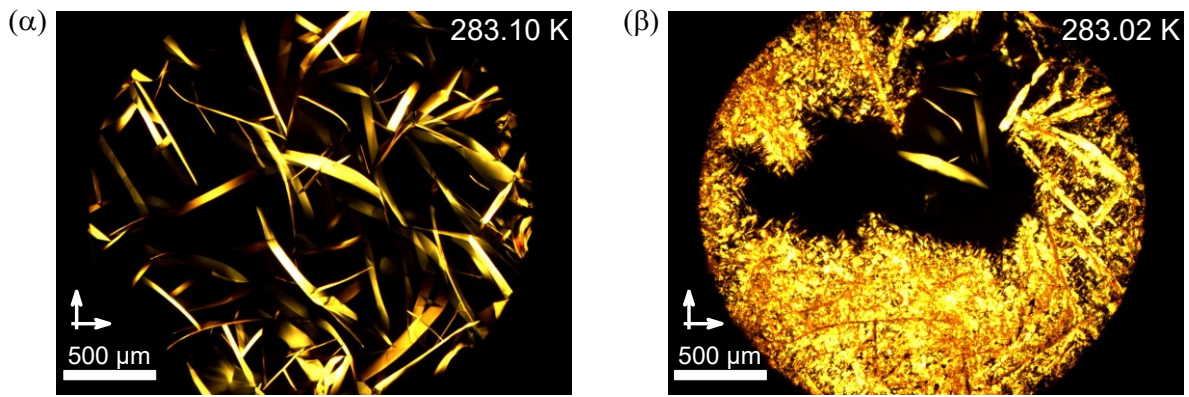
Με ταυτόχρονη προσαρμογή δεδομένων των T_m (Σχήμα 3.4) και ΔH_{total} (Σχήμα 3.5) μαζί με τις βιβλιογραφικές τιμές,^{5,7} (κρατώντας την T_∞ σταθερή στην τιμή 409 K) προκύπτουν

$h = 3.8 \pm 0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $H_0 = -5 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\sigma = 0.0092 \pm 0.0003 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $S_0 = 0.024 \pm 0.004 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ για τις *n*-αλκοόλες. Με αυτή τη διαδικασία εξάγονται οι συνεισφορές ανά μεθυλένιο και των άκρων των μορίων στην ενθαλπία και την εντροπία. Τα αποτελέσματα μπορούν να συγκριθούν με την περίπτωση των *n*-αλκανίων ($h = 3.7 \pm 0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $H_0 = -9 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\sigma = 0.0090 \pm 0.0002 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $S_0 = 0.030 \pm 0.003 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) όπου το ΔH_m είναι ελάχιστα μικρότερο από τις *n*-αλκοόλες. Όπως ήταν αναμενόμενο, η μεταβολή της ενθαλπίας ανά μεθυλένιο είναι ίδια για τις *n*-αλκοόλες και τα *n*-αλκάνια. Η υψηλότερη θερμοκρασία τήξης στις *n*-αλκοόλες έχει κυρίως εντροπική προέλευση ($T_m^0 = \Delta H/\Delta S$). Η μικρότερη μεταβολή στην εντροπία κατά τη μετάβαση υποδηλώνει την ύπαρξη σχηματισμών υδρογονικών δεσμών ακόμη και στην υγρή φάση των *n*-αλκοολών (γεγονός που είναι εμφανές και από τον παράγοντα Kirkwood-Fröhlich, g_K , Πίνακας 3.1).

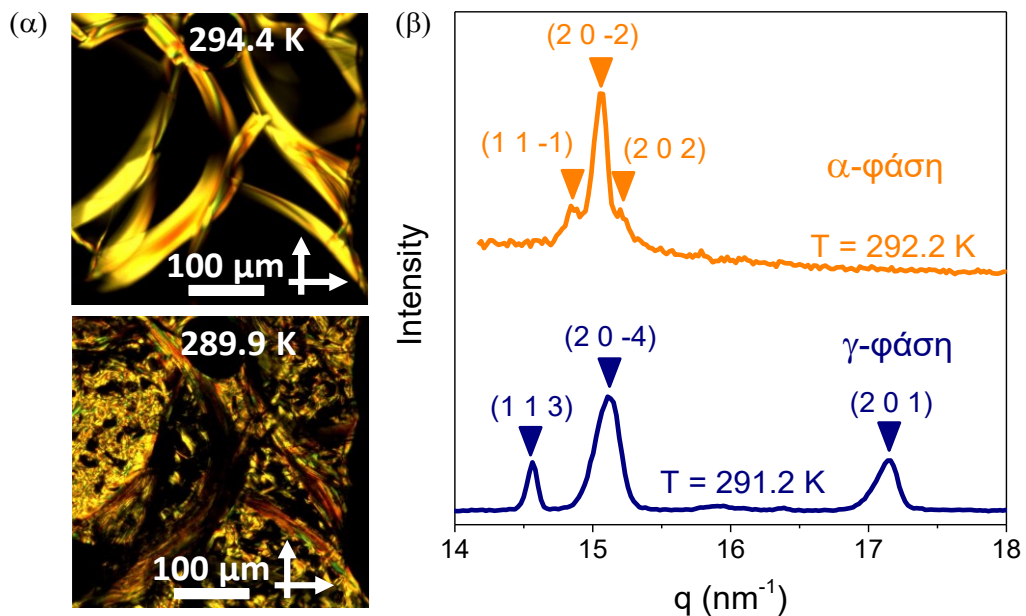
3.3 Μελέτη της δομής με πολωτική οπτική μικροσκοπία και περίθλαση ακτίνων X απουσία περιορισμού

Η κρυσταλλική υπερδομή των υπό μελέτη αλκοολών μελετήθηκε μέσω πολωτικής οπτικής μικροσκοπίας (ΠΟΜ) χρησιμοποιώντας διάφορους ρυθμούς ψύξης. Στις μικρότερες αλκοόλες ($n = 6 - 10$), βρέθηκε μόνο μία μετάβαση, δηλ. οι αλκοόλες από την υγρή φάση κρυσταλλώθηκαν απευθείας στη φάση χαμηλών θερμοκρασιών (β ή γ). Στην περίπτωση των μεγαλύτερων αλκοολών ($n = 11, 12$), παρατηρήθηκε η α -φάση. Η 1-ενδεκανόλη κατά την ψύξη κρυσταλλώνεται στην α -φάση στους 283.10 K (Σχήμα 3.6α). Με περαιτέρω ψύξη, η α -φάση μετασχηματίζεται στη β -φάση στους 283.02 K (Σχήμα 3.6β). Και οι δύο κρυσταλλικές φάσεις δημιουργούνται μέσω θερμικής πυρηνογένεσης. Η α -φάση αποτελείται από υψηλά ανισότροπες δομές (αξιαλίτες) με εκτιμώμενη πυκνότητα πυρήνων $\sim 10^{12} \text{ m}^{-3}$, ενώ η υπερδομή στη β -φάση θυμίζει σφαιρόλιθους. Στην τελευταία φάση η πυκνότητα των πυρήνων ήταν πολύ μεγαλύτερη από την α -φάση.

Η 1-δωδεκανόλη κατά την ψύξη επίσης κρυσταλλώνεται στην α -φάση, στους 294.65 K. Η α -φάση, όπως και στην 1-ενδεκανόλη, δημιουργείται μέσω θερμικής πυρηνογένεσης με το σχηματισμό αξιαλιτών (Σχήμα 3.7α). Η γ -φάση δημιουργείται μακριά από τους αξιαλίτες με πολύ χαμηλότερη πυκνότητα πυρήνων ($\sim 10^4 \text{ m}^{-3}$ έναντι $\sim 10^5 \text{ m}^{-3}$ της α -φάσης στη θερμοκρασία των 295.15 K). Η α -φάση έχει χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης από τη γ -φάση και τελικά όλη η περιοχή μετασχηματίζεται στη σταθερή γ -φάση (στους $\sim 284.15 \text{ K}$).



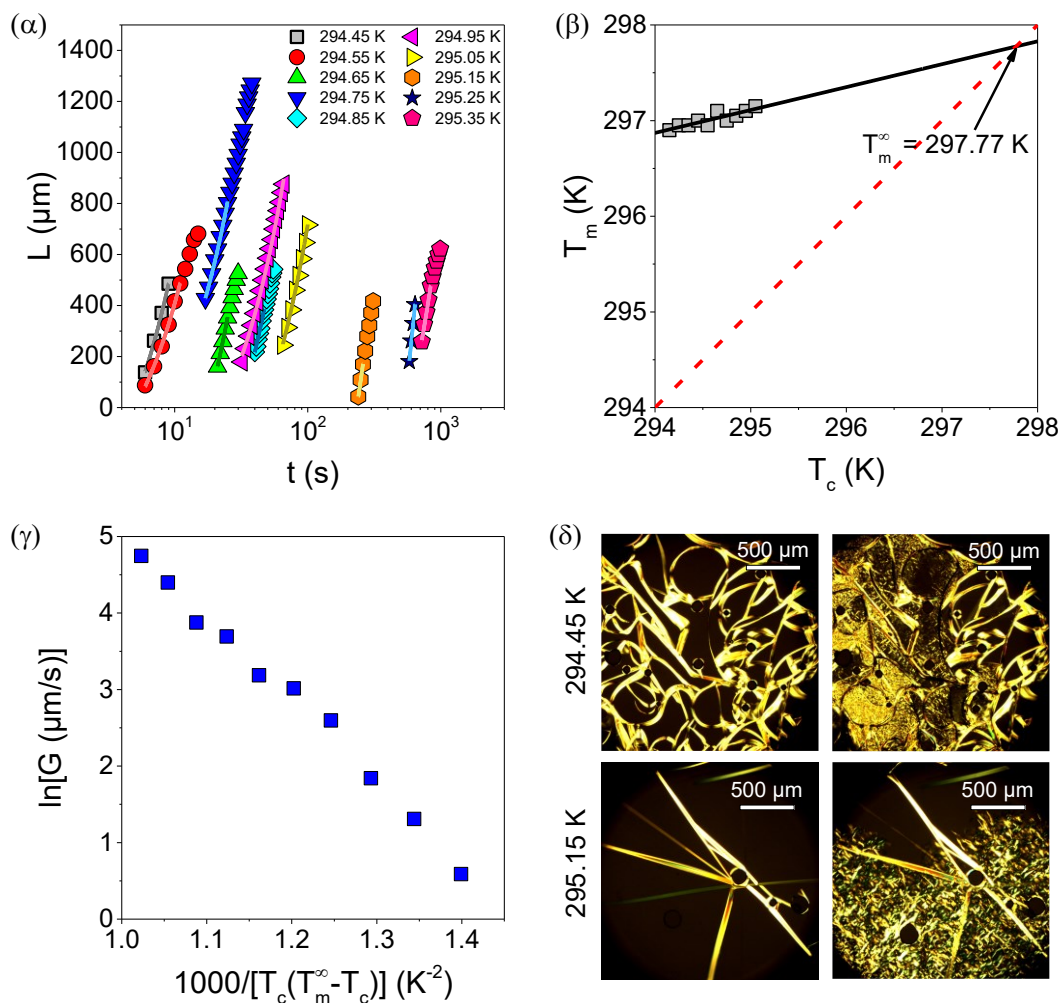
Σχήμα 3.6. Εικόνες ΠΟΜ για την 1-ενδεκανόλη κατά την ψύξη με ρυθμό $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, με τον πολωτή και τον αναλυτή σε ορθογώνια διάταξη. Αρχικά, το δείγμα κρυσταλλώνεται στην α -φάση σε $T = 283.10 \text{ K}$ (α) και στη συνέχεια η α -φάση μετασχηματίζεται στη β -φάση χαμηλών θερμοκρασιών σε $T = 283.02 \text{ K}$ (β). Η λευκή μπάρα υποδεικνύει το μήκος των $500 \mu\text{m}$.



Σχήμα 3.7. (α) Εικόνες ΠΟΜ για την 1-δωδεκανόλη με τον πολωτή και τον αναλυτή σε κάθετη διάταξη (ρυθμός ψύξης $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) στις θερμοκρασίες 294.4 K (πάνω) και 289.9 K (κάτω), που αντιστοιχούν στην α - και γ -φάση, αντίστοιχα. Η λευκή μπάρα αντιστοιχεί σε $100 \mu\text{m}$. (β) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της 1-δωδεκανόλης στους 292.2 K (α -φάση) και στους 291.2 K (γ -φάση). Τα βέλη υποδεικνύουν τις θέσεις και τους δείκτες (hkl) των ανακλάσεων Bragg των αντίστοιχων μονοκλινικών πλεγμάτων.

Για την εξαγωγή των ρυθμών ανάπτυξης των αξιαλιτών της α -φάσης (Σχήμα 3.8) εκτελέστηκαν ισόθερμα πειράματα μέσω ΠΟΜ, με απότομη ψύξη της 1-δωδεκανόλης από την υγρή φάση σε διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες (από $T = 294.45 \text{ K}$ μέχρι $T = 295.35 \text{ K}$, με βήμα 0.1 K). Στις δύο πιο υψηλές θερμοκρασίες σχηματίστηκε μόνο η α -φάση, ενώ στις υπόλοιπες τελικές θερμοκρασίες η α -φάση μετασχηματίστηκε στη γ -φάση. Οι εικόνες ΠΟΜ

καταγράφηκαν κατά την παρατήρηση της εξέλιξης (ανάπτυξης) των αξιαλιτών. Σε μεγάλους χρόνους, οι αξιαλίτες εμφάνισαν καμπυλότητα κάθετα προς το επίπεδο παρατήρησης. Επομένως, οι ρυθμοί ανάπτυξής τους στην α -φάση υπολογίστηκαν κατά το αρχικό στάδιο της ανάπτυξης, δηλ. σε μικρούς χρόνους (Σχήμα 3.8α). Αφού ολοκληρώθηκε η κρυστάλλωση της γ -φάσης, η 1-δωδεκανόλη θερμάνθηκε με μικρό ρυθμό, ώστε να εκτιμηθεί η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας ($T_m^\infty = 297.77$ K, Σχήμα 3.8β).



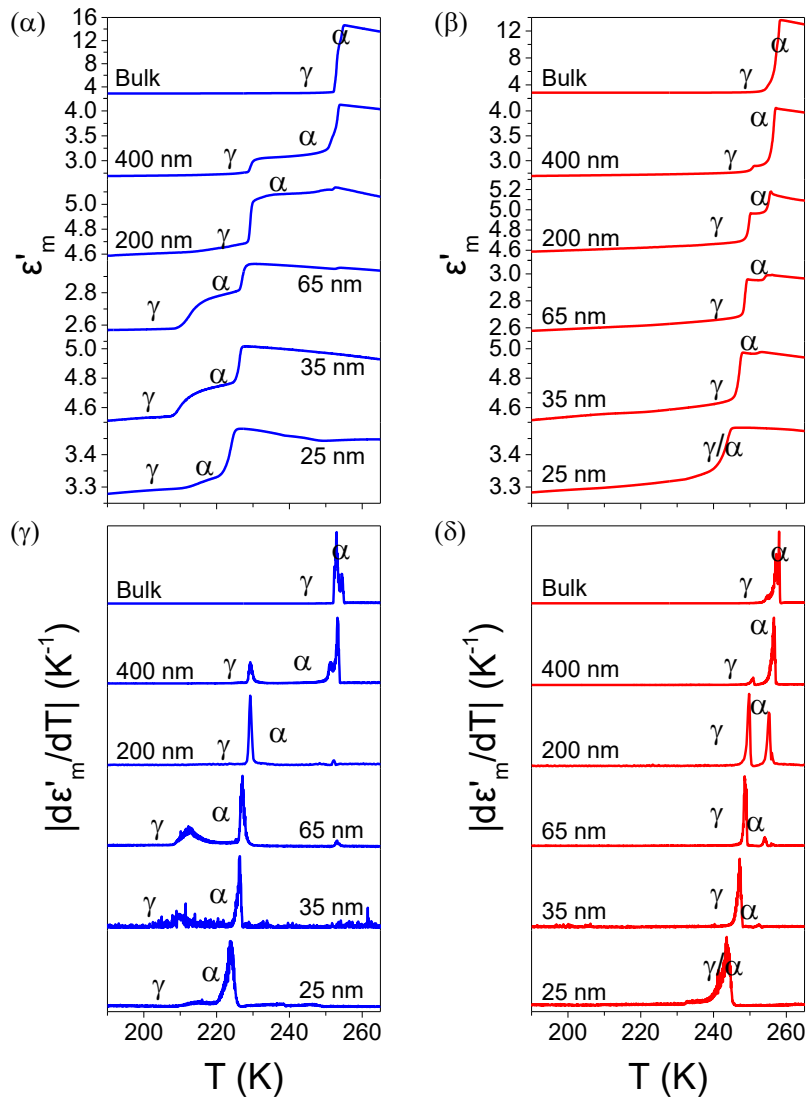
Σχήμα 3.8. (α) Μήκος των αξιαλιτών συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες (οι οποίες αναγράφονται) έπειτα από γρήγορη ψύξη από την υγρή φάση. Οι αντίστοιχες γραμμές υποδεικνύουν γραμμικές προσαρμογές των δεδομένων στις αρχικές κλίσεις. (β) Θερμοκρασίες τήξης για διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (υποδεικνύεται από το βέλος) εκτιμήθηκε από γραμμική εξαγωγή των δεδομένων. (γ) Ρυθμοί ανάπτυξης των αξιαλιτών της α -φάσης ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και της διαφοράς της από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας. (δ) Εικόνες ΠΟΜ για δύο θερμοκρασίες, 294.45 K (πάνω) και 295.15K (κάτω) που αντιστοιχούν στην α -φάση (αριστερά) και στη γ -φάση (δεξιά). Οι λευκές μπάρες αντιστοιχούν σε μήκος 500 μm .

Για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων και τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής της 1-δωδεκανόλης εκτελέστηκαν πειράματα περίθλασης ακτίνων X στους 292.2 K και στους 291.2 K (Σχήμα 3.7β). Τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων περίθλασης έδειξαν δύο διαφορετικές φάσεις στις δύο θερμοκρασίες. Από την ανάλυση των κορυφών ταυτοποιήθηκαν οι φάσεις α και γ , για τις υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία,⁷ και οι δύο φάσεις, α και γ , έχουν μονοκλινική συμμετρία με διαφορετικές παραμέτρους της μοναδιαίας κυψελίδας: $a = 8.56 \text{ \AA}$, $b = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 35 \text{ \AA}$ και $\beta = 91.1^\circ$ στην α -φάση και $a = 8.59 \text{ \AA}$, $b = 6.06 \text{ \AA}$, $c = 68 \text{ \AA}$ και $\beta = 118.4^\circ$ στη γ -φάση.

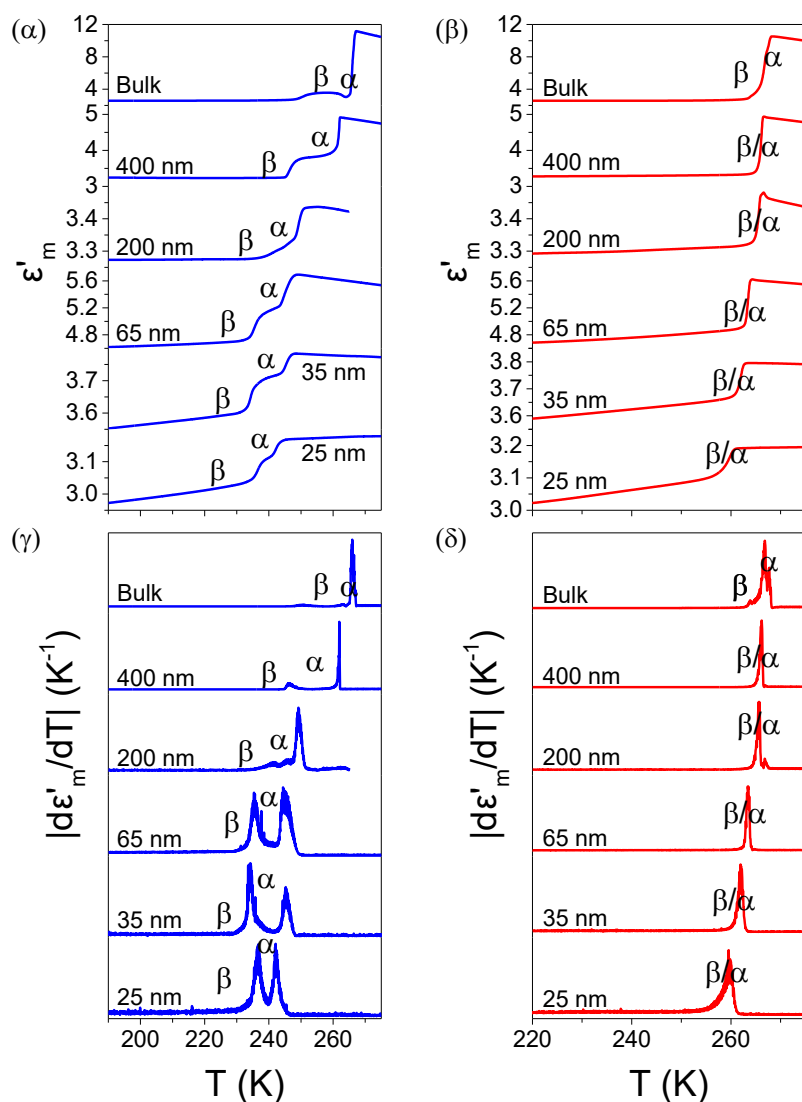
3.4 Επίδραση του περιορισμού στον πολυμορφισμό των κρυσταλλικών αλκοολών

Η επίδραση του περιορισμού στις φάσεις των n -αλκοολών (με $6 \leq n \leq 12$) μελετήθηκε μέσω της $\Delta\Phi$, εκτελώντας ισόχρονες μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Η διηλεκτρική διαπερατότητα της 1-οκτανόλης και της 1-νονανόλης κατά την ψύξη και τη θέρμανση, καθώς και η παράγωγός τους ως προς τη θερμοκρασία για διαφορετικές διαμέτρους των πόρων απεικονίζονται στο Σχήμα 3.9 και στο Σχήμα 3.10, αντίστοιχα.

Κατά την ψύξη παρατηρούνται δύο απότομες πτώσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.2 για τις αλκοόλες απουσία περιορισμού, η πρώτη πτώση αντιστοιχεί στη μετάβαση από την υγρή στην α -φάση, ενώ η δεύτερη αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό της α -φάσης στη φάση χαμηλών θερμοκρασιών, δηλ. στη γ - ή τη β -φάση, για την 1-οκτανόλη και την 1-νονανόλη, αντίστοιχα. Η διηλεκτρική διαπερατότητα και η παράγωγός της ως προς τη θερμοκρασία κατά την ψύξη και τη θέρμανση για διαφορετικούς πόρους των αλκοολών με $n = 6, 7, 10$ και 11 παρουσιάζονται στο Παράρτημα (Σχήματα Π.1 – Π.4).



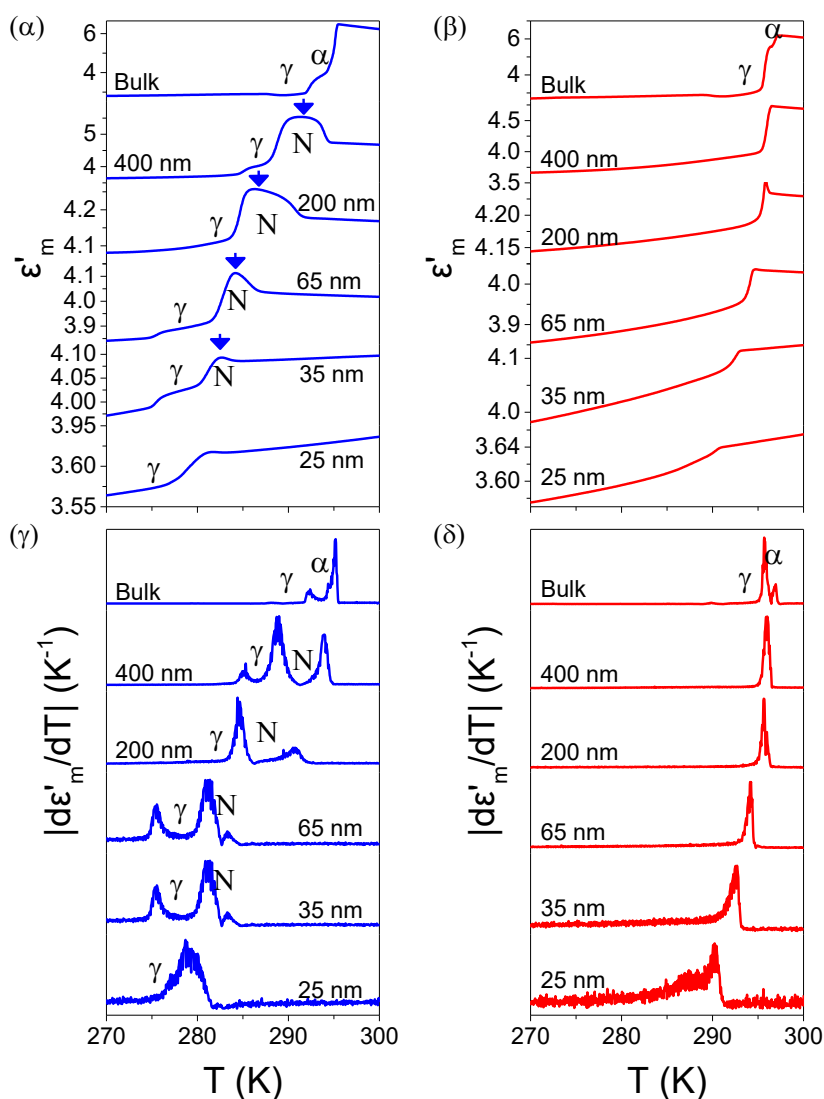
Σχήμα 3.9. Δηλεκτρική διαπερατότητα (α , β) και η αντίστοιχη παράγωγος ως προς τη θερμοκρασία (γ , δ) της 1-οκτανόλης κατά την ψύξη (μπλε γραμμές) και τη θέρμανση (κόκκινες γραμμές) σε συχνότητα 0.1 MHz, με ρυθμό 2 K·min⁻¹.



Σχήμα 3.10. Διηλεκτρική διαπερατότητα (α, β) και η αντίστοιχη παράγωγος ως προς τη θερμοκρασία (γ, δ) της 1-νονανόλης κατά την ψύξη (μπλε γραμμές) και τη θέρμανση (κόκκινες γραμμές) σε συχνότητα 0.1 MHz, με ρυθμό $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

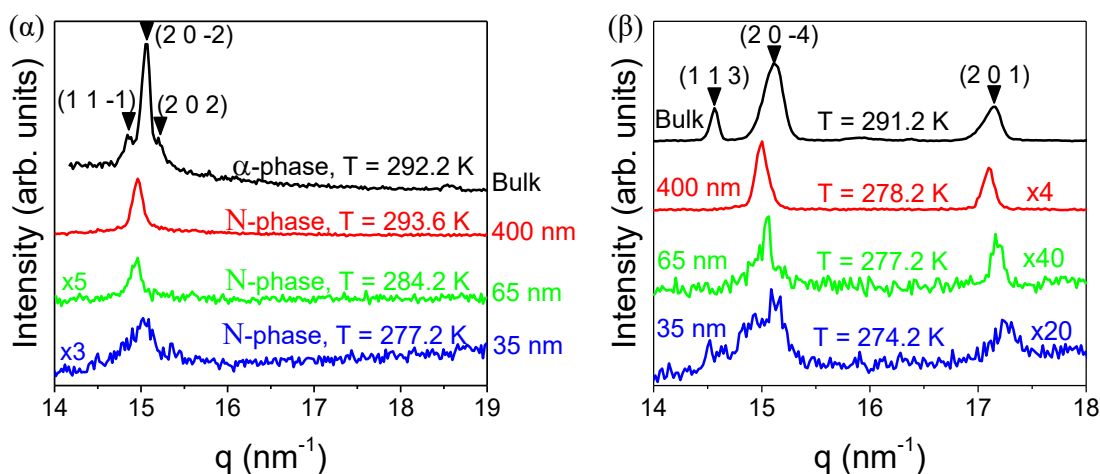
Η 1-δωδεκανόλη παρουσίασε ιδιαίτερες ιδιότητες υπό περιορισμό (Σχήμα 3.11). Κατά την ψύξη σε πόρους με διάμετρο 400 nm, η υγρή (ισότροπη) φάση ακολουθείται από αύξηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας και μεταβαίνει σε μία νέα (νηματική) φάση. Το σχήμα της θερμοκρασιακής εξάρτησης της διηλεκτρικής διαπερατότητας, $\epsilon'(T)$, στη νέα φάση είναι χαρακτηριστικό της νηματικής φάσης, σύμφωνα με μελέτες υγρών κρυστάλλων υπό περιορισμό.²⁰⁻²² Η αύξηση της $\epsilon'(T)$ αντικατοπτρίζει την ικανότητα των μορίων να εκτελέσουν επαναπροσανατολιστικές κινήσεις παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, αλλά απουσία πλέγματος. Το θερμοκρασιακό εύρος της νηματικής φάσης κατά την ψύξη (με $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) κυμαίνεται από 5.1 K στα 400 nm και 6.0 K στα 200 nm σε 2.1 K στα 35 nm. Στην περίπτωση των πόρων με διάμετρο 25 nm το εύρος της σταθερότητας της νηματικής φάσης είναι

μικρότερο από 1 K. Γενικά, το θερμοκρασιακό εύρος της νηματικής φάσης εξαρτάται επίσης από το ρυθμό ψύξης· μειώνεται με τη μείωση του ρυθμού (Παράρτημα, Σχήμα Π.5). Ωστόσο, το Σχήμα Π.5 υποδεικνύει ότι η νηματική φάση παρατηρείται ακόμη και υπό ημι-στατικές συνθήκες. Με περαιτέρω ψύξη η νηματική φάση μετασχηματίζεται στη γ -φάση, η οποία επίσης εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων. Σε ακόμη πιο χαμηλές θερμοκρασίες και για πόρους με διαμέτρους 400, 65 και 35 nm, παρατηρείται μία επιπλέον πτώση της διηλεκτρικής διαπερατότητας η οποία υποδηλώνει μια πιο οργανωμένη φάση στην οποία τα μόρια δεν μπορούν να κινηθούν (χαμηλότερη $\epsilon'(T)$). Η τελευταία φάση έχει τη μονοκλινική συμμετρία της γ -φάσης (βλ. παρακάτω, Σχήμα 3.12β).



Σχήμα 3.11. Διηλεκτρική διαπερατότητα (α , β) και η αντίστοιχη παράγωγος ως προς τη θερμοκρασία (γ , δ) της 1-δωδεκανόλης κατά την ψύξη (μπλε γραμμές) και τη θέρμανση (κόκκινες γραμμές) σε συχνότητα 0.1 MHz, με ρυθμό $2 K \cdot min^{-1}$.

Τα αποτελέσματα της διηλεκτρικής διαπερατότητας που υποδηλώνουν τη σταθερότητα της νηματικής φάσης της 1-δωδεκανόλης υπό περιορισμό υποστηρίζονται και από την ανάλυση της δομής. Στο Σχήμα 3.12α απεικονίζονται οι καμπύλες περίθλασης ακτίνων X των φάσεων υψηλών θερμοκρασιών, της α - και της νηματικής φάσης, για την 1-δωδεκανόλη απουσία περιορισμού και σε πόρους αλουμίνας, αντίστοιχα. Απουσία περιορισμού, η α -φάση στους 292.2 K κρυσταλλώνεται σε μια μονοκλινική μοναδιαία κυψελίδα. Αντίθετα, οι καμπύλες περίθλασης ακτίνων X της 1-δωδεκανόλης υπό περιορισμό εμφανίζουν μικρότερη οργάνωση με μία κορυφή, η οποία αντιστοιχεί σε μία χαρακτηριστική απόσταση 4.2 Å (ως $d = 2\pi/q$, όπου q είναι το μέτρο του ανύσματος σκέδασης). Αυτή η τιμή είναι χαρακτηριστική της απόστασης μεταξύ δύο γειτονικών μορίων στη νηματική φάση. Προφανώς, ο περιορισμός αποσταθεροποιεί την α -φάση της 1-δωδεκανόλης απουσία περιορισμού από τη μονοκλινική μοναδιαία κυψελίδα σε μια νηματική φάση μικρότερης τάξης. Είναι η πρώτη φορά που παρατηρείται νηματική φάση στην κατηγορία των n -αλκοολών. Συγκρίνοντας τον όγκο ενός πόρου αλουμίνας ($1.25 \times 10^{-17} \text{ m}^3$ για διάμετρο 400 nm) με τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας ($\sim 1.5 \times 10^{-27} \text{ m}^3$) προκύπτει πως η α -φάση είναι ιδιότητα της καθαρής (bulk) 1-δωδεκανόλης.



Σχήμα 3.12. (α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της φάσης υψηλών θερμοκρασιών της 1-δωδεκανόλης (α -φάση απουσία περιορισμού (bulk) και νηματική (N) υπό περιορισμό). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες. Οι καμπύλες για πόρους διαμέτρων 65 και 35 nm πολλαπλασιάστηκαν με τους παράγοντες $\times 5$ και $\times 3$, αντίστοιχα. (β) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της γ -φάσης χαμηλών θερμοκρασιών της 1-δωδεκανόλης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες. Οι καμπύλες για πόρους διαμέτρων 400, 65 και 35 nm πολλαπλασιάστηκαν με τους παράγοντες $\times 4$, $\times 40$ και $\times 20$, αντίστοιχα.

Κατά την ψύξη, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη νηματική φάση, σχηματίζεται η γ -φάση όπως στην καθνή 1-δωδεκανόλη, αλλά με χαμηλότερη τάξη. Υπό περιορισμό, στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X παρατηρούνται μόνο οι ανακλάσεις (20-4) και (201) από τη

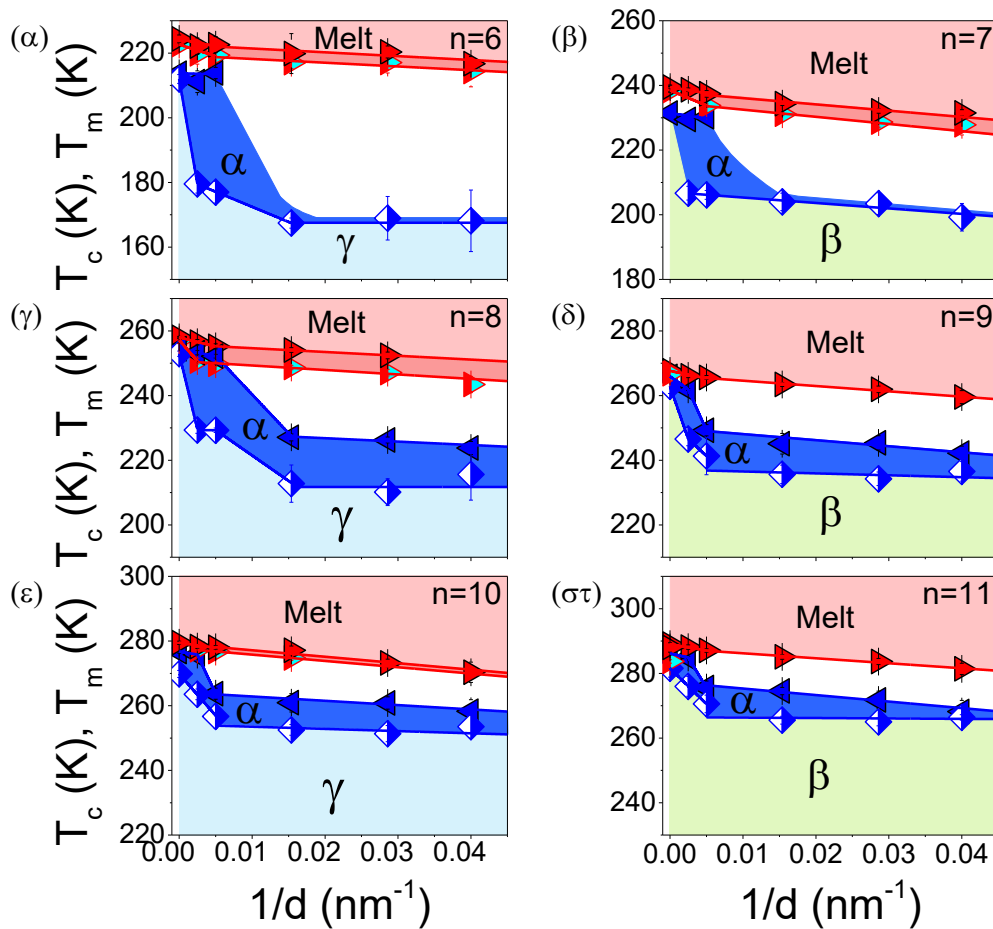
μοναδιαία κυψελίδα (Σχήμα 3.12β). Η μείωση της διηλεκτρικής διαπερατότητας στις ακόμη πιο χαμηλές θερμοκρασίες (σε πόρους με διαμέτρους 400, 65 και 35 nm) (Σχήμα 3.11) αντιστοιχεί στην ίδια φάση, όπως έδειξε η περίθλαση ακτίνων X μετά από διάφορα θερμικά πρωτόκολλα: Τα δισκία αλουμίνας με πόρους 400 και 65 nm παρέμειναν αρχικά στους 255.2 K για 1 h και στη συνέχεια βυθίστηκαν σε υγρό άζωτο για 10 min. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X καταγράφηκαν στους 273.5 K και 277.2 K για τα δισκία με πόρους 400 και 65 nm, αντίστοιχα. Για τα 65 nm, οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας που αντιστοιχούν στη μονοκλινική γ -φάση εξήχθησαν πριν ($a = 8.60 \text{ \AA}$, $c = 66 \text{ \AA}$ και $\beta = 118.4^\circ$) και μετά την ταχεία ψύξη στο υγρό άζωτο ($a = 8.545 \text{ \AA}$, $c = 66 \text{ \AA}$ και $\beta = 118.4^\circ$). Από τις παραμέτρους της μοναδιαίας κυψελίδας στις δύο θερμοκρασίες, υπολογίστηκε ο συντελεστής θερμικής διαστολής της 1-δωδεκανόλης υπό περιορισμό σε πόρους με διάμετρο 65 nm κατά μήκος του άξονα a ($\alpha_a = 2.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Η τιμή του συντελεστή θερμικής διαστολής δικαιολογεί την ίδια κρυσταλλική φάση εντός της θερμοκρασιακής περιοχής από 255.2 K μέχρι 277.2 K.

Οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων από τις ισόχρονες μετρήσεις $\Delta\Phi$ χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων υπό περιορισμό για τις κανονικές αλκοόλες με $6 \leq n \leq 11$ (Σχήμα 3.13) και $n = 12$ (Σχήμα 3.14). Τα μπλε και κόκκινα σύμβολα αναφέρονται στις μεταβάσεις κατά την ψύξη και τη θέρμανση, αντίστοιχα. Κατά την ψύξη, οι καθαρές αλκοόλες (απουσία περιορισμού) κρυσταλλώνονται στην α -φάση, η οποία σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες μετασχηματίζεται στη β - ή γ -φάση για περιττό ή άρτιο αριθμό ανθράκων, αντίστοιχα.

Ο περιορισμός επηρεάζει σημαντικά τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων καθώς και τη σταθερότητα των φάσεων. Ένα χαρακτηριστικό που προκύπτει από τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων υπό περιορισμό (Σχήμα 3.13) είναι η μεγάλη περιοχή *υπόψυξης* της υγρής φάσης των μικρότερων αλκοολών για πόρους με διάμετρο μικρότερη των 65 nm. Δεδομένου του λόγου της διαμέτρου των πόρων προς την πλεγματική σταθερά ($a \sim 0.8 \text{ nm}$ στην α -φάση), $d/a \sim 80$ για $d \sim 65 \text{ nm}$, η μεγαλύτερη περιοχή υπόψυξης της υγρής φάσης υποδηλώνει διατάραξη του εκτεταμένου δικτύου υδρογονικών δεσμών υπό περιορισμό.

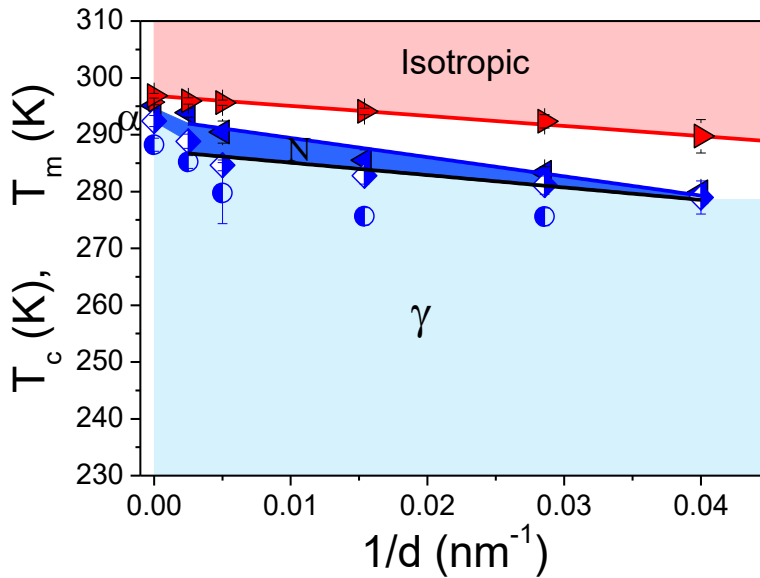
Κατά την ψύξη της 1-εξανόλης και της 1-επτανόλης σε πόρους διαμέτρου από 400 έως 200 nm, η α -φάση παρατηρείται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Ωστόσο, στους μικρότερους πόρους η α -φάση αποσταθεροποιείται, καταλαμβάνοντας ένα μικρό μέρος των διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων. Σε αυτή την περίπτωση το υποψυγμένο υγρό κρυσταλλώνεται απευθείας στη φάση χαμηλών θερμοκρασιών (β ή γ). Κατά τη θέρμανση, οι αλκοόλες με $6 \leq n \leq 8$ εμφανίζουν μια επιπλέον μετάβαση πριν από την τήξη, η οποία πιθανότατα αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό από τη φάση χαμηλών θερμοκρασιών (β και γ) στην α -φάση. Καθώς μεγαλώνει ο αριθμός των ανθράκων, η περιοχή υπόψυξης (δηλ. η θερμοκρασιακή διαφορά

$T_m - T_c$) μικραίνει και οι μεγαλύτερες αλκοόλες κρυσταλλώνονται πρώτα στη φάση υψηλών θερμοκρασιών. Στην 1-ενδεκανόλη ($n = 11$) σε πόρους με διάμετρο 25 nm η περιοχή της α -φάσης γίνεται πιο στενή, ενώ στην 1-δωδεκανόλη ($n = 12$, Σχήμα 3.14) η α -φάση αποσταθεροποιείται. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για $n = 12$ δημιουργείται μία νέα νηματική φάση υπό περιορισμό, το θερμοκρασιακό εύρος της οποίας μικραίνει για μικρούς πόρους. Για πόρους μικρότερους από ~ 20 nm, η 1-δωδεκανόλη κρυσταλλώνεται απευθείας στη γ -φάση. Κατά τη θέρμανση των μεγαλύτερων αλκοολών $n = 9, 11, 12$ παρατηρείται μόνο μία μετάβαση, δηλ. οι φάσεις χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών τήκονται ταυτόχρονα.



Σχήμα 3.13. Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων υπό περιορισμό, δηλ. θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων για τις αλκοόλες με αριθμό ανθράκων (n) από 6 έως 11. Οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων προέκυψαν από ισόχρονες μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε συχνότητα 1 kHz ($n = 6$) και 0.1 MHz ($n = 7 - 11$). Οι κόκκινες περιοχές υποδεικνύουν την υγρή φάση. Οι περιοχές με μπλε, πράσινο και γαλάζιο χρώμα αντιστοιχούν στις φάσεις α , β και γ , κατά την ψύξη. Τα μπλε αριστερά τρίγωνα και οι μπλε μισογεμάτοι ρόμβοι υποδεικνύουν, αντίστοιχα, τις μεταβάσεις κατά την ψύξη από την υγρή στην α -φάση και από την α -φάση στη φάση χαμηλών θερμοκρασιών (β ή γ). Τα κόκκινα και κόκκινα-γαλάζια τρίγωνα αντιστοιχούν στην τελική τήξη και τη μετάβαση πριν την τήξη. Οι λευκές περιοχές υποδεικνύουν την υποψυγμένη υγρή φάση. Οι γραμμές αποτελούν προσαρμογές των δεδομένων στην εξ. Gibbs – Thomson (βλ. κείμενο).

Συμπερασματικά, ο περιορισμός επηρεάζει σημαντικά την περιοχή υπόψυξης των αλκοολών και τη σταθερότητα των κρυσταλλικών φάσεων, ακόμη και σε πόρους με διάμετρο ~ 500 φορές μεγαλύτερη από τις μοριακές διαστάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η περίπτωση της 1-δωδεκανόλης, στην οποία η α -φάση αποσταθεροποιείται εντός των πόρων και σχηματίζεται μία νέα νηματική φάση.



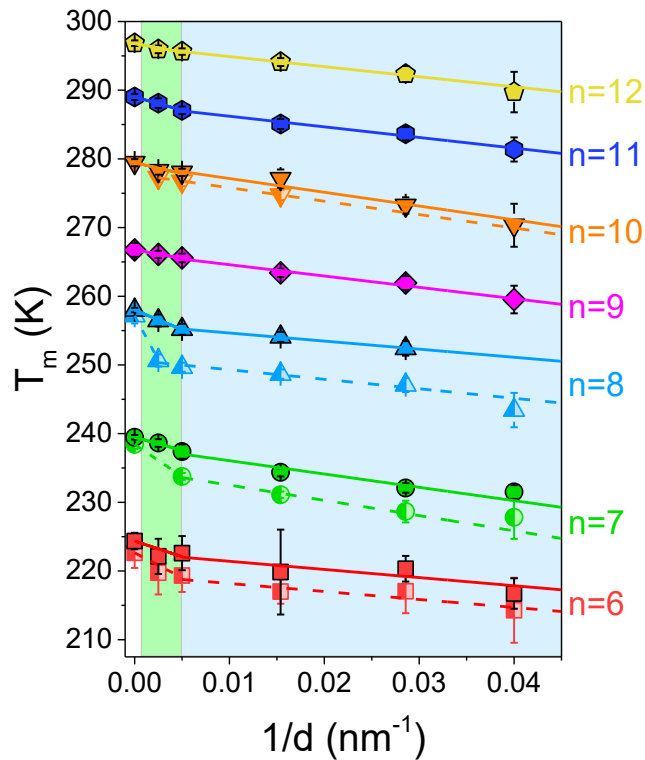
Σχήμα 3.14. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων υπό περιορισμό, δηλ. θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων για την 1-δωδεκανόλη ($n = 12$). Οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων προέκυψαν από ισόχρονες μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε συχνότητα 0.1 MHz. Η κόκκινη περιοχή υποδηλώνει την υγρή φάση. Η μπλε περιοχή αντιστοιχεί στη φάση υψηλών θερμοκρασιών (α). Ο περιορισμός σταθεροποιεί μία νέα νηματική (N) φάση, η οποία αναπαρίσταται επίσης με μπλε. Η γαλάζια περιοχή υποδεικνύει τη γ -φάση. Τα μπλε αριστερά τρίγωνα και οι μπλε μισογεμάτοι ρόμβοι υποδεικνύουν, αντίστοιχα, τις μεταβάσεις κατά την ψύξη από την υγρή φάση στη φάση υψηλών θερμοκρασιών (α ή N) και από τη φάση υψηλών θερμοκρασιών στη φάση χαμηλών θερμοκρασιών (γ). Οι μπλε-γαλάζιοι κύκλοι υποδηλώνουν τη χαρακτηριστική θερμοκρασία της αναδιάταξης των μορίων εντός της γ -φάσης. Τα κόκκινα τρίγωνα αντιστοιχούν στην τελική τήξη της 1-δωδεκανόλης. Η λευκή περιοχή υποδεικνύει την υποψυγμένη υγρή φάση. Οι γραμμές αποτελούν προσαρμογές των δεδομένων στην εξ. Gibbs – Thomson (με γενική εξάρτηση $T = T^\infty - A/d$, όπου T^∞ είναι η θερμοκρασία μετάβασης απουσία περιορισμού, A μία παράμετρος και d η διάμετρος των πόρων).

Οι θερμοκρασίες τήξης των καθαρών και υπό περιορισμό αλκοολών συγκεντρώνονται στο Σχήμα 3.15. Υπό περιορισμό, οι θερμοκρασίες τήξης $T_m(1/d)$ εμφανίζουν δύο γραμμικές περιοχές, οι οποίες μπορούν να περιγραφούν από δύο εξισώσεις Gibbs – Thomson^{23,24}

$$T_m = T_m^{bulk} \left(1 + \frac{2M}{\Delta H \rho_s r} \sigma_{sl} \cos\theta \right) \quad (3.6)$$

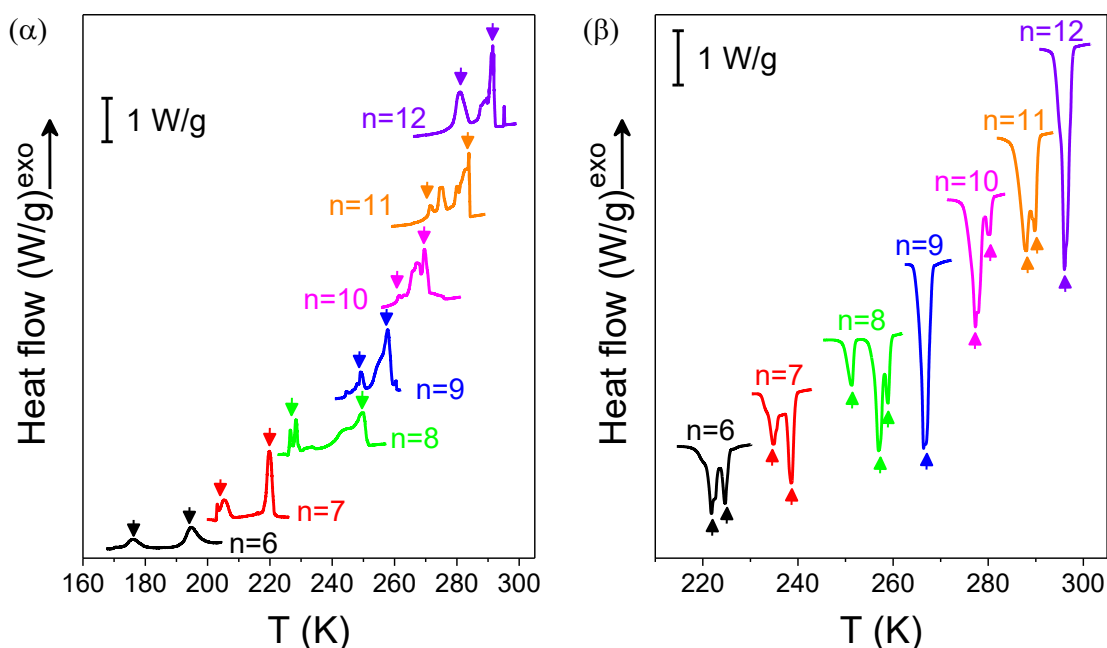
T_m^{bulk} είναι η θερμοκρασία τήξης των αλκοολών απουσία περιορισμού, M είναι η μοριακή μάζα, ΔH , ρ_s η γραμμομοριακή μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη και η πυκνότητα μάζας του κρυστάλλου, αντίστοιχα, r είναι η ακτίνα του κρυστάλλου (στην προκειμένη περίπτωση θεωρείται η ακτίνα των πόρων της αλουμίνας, $d/2$), σ_{sl} είναι η διεπιφανειακή ενέργεια στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού (δηλ. μεταξύ της συμπυκνωμένης φάσης και του περιβαλλόμενου υγρού) και θ είναι η γωνία συνεπαφής της συμπυκνωμένης φάσης (του κρυστάλλου) και της εφαιπτόμενης επιφάνειας. Στην προκειμένη περίπτωση γίνεται η συνήθης υπόθεση για τη γωνία συνεπαφής στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού (δηλ. $\theta = 180^\circ$), η οποία υποδηλώνει ότι οι κρύσταλλοι δε διαβρέχουν την επιφάνεια της αλουμίνας. Η υπόθεση είναι σύμφωνη με την παρατήρηση μιας μικρής συνεισφοράς υποψυγμένης φάσης (βλ. ενότητες 3.6 και 3.7, για τη δυναμική). Υπό τις παραπάνω συνθήκες, η εξίσωση Gibbs – Thomson μπορεί να γραφεί ως

$$T_m = T_m^{bulk} \left(1 - \frac{4M}{\Delta H \rho d} \sigma_{sl} \right) \quad (3.7)$$



Σχήμα 3.15. Θερμοκρασίες των μεταβάσεων των αλκοολών κατά τη θέρμανση συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Οι γραμμές είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων σε δύο εξισώσεις Gibbs – Thomson. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη μετάβαση από τη φάση χαμηλών θερμοκρασιών, β ή γ , στη α -φάση, ενώ οι συνεχείς γραμμές στην τήξη. Οι περιοχές με πράσινο και γαλάζιο χρώμα υποδεικνύουν τις περιπτώσεις ασθενούς και ισχυρού περιορισμού, αντίστοιχα.

Οι δύο γραμμικές περιοχές των $T_m(1/d)$ ορίζουν δύο περιοχές, ασθενούς και ισχυρού περιορισμού. Αναλόγως τον αριθμό των ανθράκων, οι κλίσεις των εξισώσεων Gibbs – Thomson υπό ισχυρό και ασθενή περιορισμό έχουν λόγους από 1/2 έως 1/5. Υπό την υπόθεση ότι η πυκνότητα του υγρού υπό περιορισμό είναι ίδια με εκείνη απουσία περιορισμού, προκύπτει ασθενέστερη εξάρτηση του λόγου $\sigma_{sl}/\Delta_{conf}H$ υπό ισχυρό περιορισμό. Για τον υπολογισμό του $\Delta_{conf}H$ εκτελέστηκαν πειράματα $\Delta\Theta\Sigma$ για τις αλκοόλες με $6 \leq n \leq 12$ σε πόρους αλουμίνας με διάμετρο 100 nm. Οι καμπύλες της ροής θερμότητας κατά την ψύξη και τη θέρμανση (με ρυθμό $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.16. Στην 1-εξανόλη και την 1-επτανόλη οι μεταβάσεις κατά την ψύξη βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της $\Delta\Phi$ για τους διαφορετικούς πόρους. Ωστόσο για $n = 8 - 11$ κατά την ψύξη παρατηρούνται ορισμένες επιπρόσθετες μεταβάσεις, οι οποίες ενδεχομένως να αντικατοπτρίζουν ενδιάμεσες μετασταθείς φάσεις κατά τις μεταβάσεις $\alpha \rightarrow \beta / \alpha \rightarrow \gamma$. Κατά τη θέρμανση, τα αποτελέσματα της $\Delta\Theta\Sigma$ βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τη $\Delta\Phi$, με εξαίρεση την 1-οκτανόλη και την 1-ενδεκανόλη, όπου παρατηρούνται τρεις και δύο μεταβάσεις, αντίστοιχα. Γενικά, τα αποτελέσματα υποδηλώνουν την υψηλή ευαισθησία της $\Delta\Theta\Sigma$ στο διαχωρισμό διαφορετικών φάσεων και στην πιθανή συνύπαρξή τους.



Σχήμα 3.16. Καμπύλες ροής θερμότητας για τις αλκοόλες με $6 \leq n \leq 12$ υπό περιορισμό σε πόρους αλουμίνας με διάμετρο 100 nm κατά την ψύξη (α) και τη θέρμανση (β) με ρυθμό $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι τιμές των $\Delta_{conf}H$ και χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της διεπιφανειακής ενέργειας μεταξύ κρυστάλλου-υγρού για τις αλκοόλες υπό περιορισμό. Οι τιμές ΔH των αλκοολών απουσία περιορισμού και σε πόρους διαμέτρου 100 nm, καθώς και η διεπιφανειακή ενέργεια, σ_{sl} , υπό ασθενή και ισχυρό περιορισμό καταγράφονται στον Πίνακα 3.2. Οι προκύπτουσες τιμές των σ_{sl} είναι συγκρίσιμες με τις τιμές της βιβλιογραφία για τις διεπιφανειακές ενέργειες κρυστάλλου/υγρού για πάγο/νερό και για τη φαρμακευτική ουσία ακεταμινοφαίνη.^{25,26} Για παράδειγμα, από εκτιμήσεις για τη διεπιφανειακή ενέργεια πάγου/νερού από τη θεωρία της ομοιογενούς πυρηνογένεσης προέκυψαν τιμές στο εύρος από $15 \cdot 10^{-3}$ έως $32 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ στη θερμοκρασία ομοιογενούς πυρηνογένεσης (233 K). Από μια άλλη συμβολομετρική μέθοδο προέκυψε $\sigma_{sl} \sim 0.033 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ στους 273 K.²⁵ Ομοίως, για τη διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων I και III νανοκρυστάλλων ακεταμινοφαίνης και της άμορφης (υγρής) φάσης υπό περιορισμό σε ελεγχόμενο πορώδες γυαλί έχουν δημοσιευτεί οι τιμές $0.034 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ και $0.044 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.²⁶ Μέσα σε πόρους με διάμετρο 100 nm παρατηρείται μια μικρή μείωση των $\Delta_{conf}H$ σε σχέση με τις τιμές $\Delta_{bulk}H$, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη μιας ποσότητας υγρού που περιβάλλει τον κρύσταλλο. Στη συνέχεια εξετάστηκε η εξάρτηση της μεταβολής της ενθαλπίας κατά την τήξη από το μέγεθος των πόρων. Για το λόγο αυτό μετρήθηκε η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη της 1-νονανόλης σε πόρους με διαμέτρους 100, 40 και 20 nm (Σχήμα 3.17). Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη εμφανίζει γραμμική εξάρτηση από το αντίστροφο της διαμέτρου των πόρων, $\Delta_{conf}H = A + B/d$, με $A = 22.6 \pm 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $B = -186 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}$. Ο λόγος $\Delta_{conf}H/\Delta_{bulk}H = X_c$ ορίζει το βαθμό κρυστάλλωσης. Θεωρώντας ένα υγρό στρώμα πάχους l_a , η εξάρτηση του $\Delta_{conf}H$ από το μέγεθος των πόρων μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

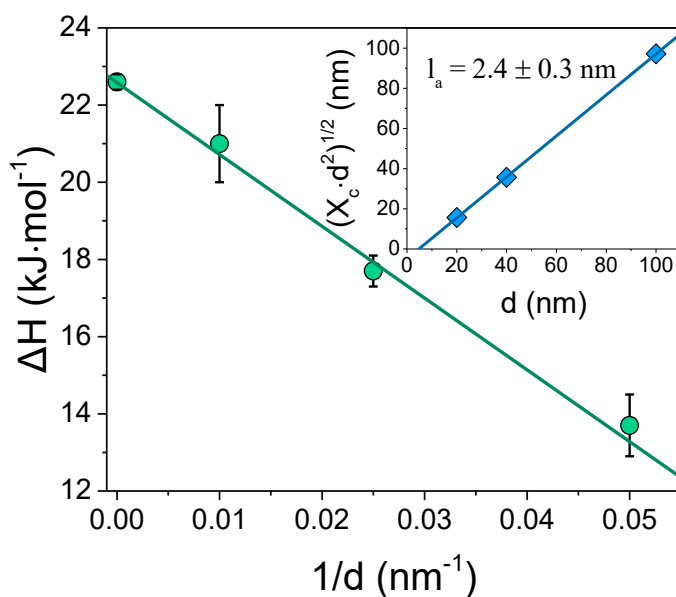
$$\Delta_{conf}H = \Delta_{bulk}H \left(1 - \frac{2l_a}{d}\right)^2 \quad (3.8)$$

Χρησιμοποιήσαμε την εξ. (3.8) για να εκτιμήσουμε το πάχος του υγρού στρώματος που περιβάλλει τους κρυστάλλους (ένθετο στο Σχήμα 3.17): $2.4 \pm 0.3 \text{ nm}$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τόσο η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη, $\Delta_{conf}H$, όσο και η διεπιφανειακή ενέργεια, σ_{sl} , επηρεάζονται από τον περιορισμό. Και οι δύο ποσότητες μειώνονται στους μικρότερους πόρους, αντικατοπτρίζοντας τις αυξημένες αλληλεπιδράσεις των μορίων με τα τοιχώματα των πόρων της αλουμίνας, με αύξηση των ατελειών και τοπική τήξη (Σχήμα 3.17).

Πίνακας 3.2. Μεταβολές της ενθαλπίας κατά την τήξη απουσία περιορισμού ($\Delta_{bulk}H$) και υπό περιορισμό ($\Delta_{conf}H$) και επιφανειακές ενέργειες μεταξύ κρυστάλλου και υγρού, σ_{sl} , υπό ασθενή και ισχυρό περιορισμό.

n	$\Delta_{bulk}H$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{conf}H$ (kJ·mol ⁻¹)	Ασθενής περιορισμός		Ισχυρός περιορισμός	
			$\sigma_{sl}/\Delta_{conf}H$ (mol·m ⁻²)	σ_{sl} (N·m ⁻¹)	$\sigma_{sl}/\Delta_{conf}H$ (mol·m ⁻²)	σ_{sl} (N·m ⁻¹)
6	13.5 ± 0.2	11.5 ± 0.7	(4 ± 1) × 10 ⁻⁶	0.047 ± 0.003	(1.1 ± 0.2) × 10 ⁻⁶	0.012 ± 0.001
7	15.6 ± 0.2	14.6 ± 0.8	(2.8 ± 0.2) × 10 ⁻⁶	0.041 ± 0.002	(1.4 ± 0.1) × 10 ⁻⁶	0.021 ± 0.001
8	21.6 ± 0.3	18.8 ± 0.8	(3.5 ± 0.1) × 10 ⁻⁶	0.066 ± 0.003	(7.3 ± 0.4) × 10 ⁻⁷	0.014 ± 0.001
9	22.6 ± 0.2	21 ± 1	(1.3 ± 0.1) × 10 ⁻⁶	0.028 ± 0.001	(9 ± 1) × 10 ⁻⁷	0.019 ± 0.001
10	29.2 ± 0.2	25 ± 1	(1.5 ± 0.2) × 10 ⁻⁶	0.038 ± 0.002	(9 ± 1) × 10 ⁻⁷	0.024 ± 0.001
11	30.8 ± 0.3	31 ± 2	(1.6 ± 0.1) × 10 ⁻⁶	0.050 ± 0.003	(6.5 ± 0.6) × 10 ⁻⁷	0.020 ± 0.001
12	36.8 ± 0.3	36 ± 2	(0.9 ± 0.2) × 10 ⁻⁶	0.033 ± 0.002	(5.5 ± 0.3) × 10 ⁻⁷	0.020 ± 0.001



Σχήμα 3.17. Μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη της 1-νονανόλης συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Ένθετο: τετραγωνική ρίζα του γινομένου $X_c \cdot d^2$ συναρτήσει της διαμέτρου των πόρων, d . Οι γραμμές αποτελούν γραμμικές προσαρμογές των δεδομένων.

3.5 1-δωδεκανόλη υπό περιορισμό: η φύση της μετάβασης από την ισότροπη στη νηματική φάση

Η ισχυρή εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης από την ισότροπη στη νηματική φάση της 1-δωδεκανόλης από το μέγεθος των πόρων, $T_{I/N} = 293 \pm 1 - (388 \pm 54)/d$, μπορεί να εξηγηθεί μέσω της ελαστικής παραμόρφωσης της προεξάρχουσας διεύθυνσης των μορίων (director) και φαινομένων επιφανειακής τάσης.^{23,27,28} Και οι δύο συνεισφορές προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις των μορίων με την επιφάνεια των πόρων και συνεπάγονται την πτώση της θερμοκρασίας μετάβασης I/N. Η μείωση της θερμοκρασίας λόγω της ελαστικής παραμόρφωσης της προεξάρχουσας διεύθυνσης περιγράφεται ως $\Delta T \sim k/(S^2 a_0 R^2)$, όπου k , S και a_0 είναι, αντίστοιχα, η ελαστική σταθερά του Frank, η παράμετρος τάξης της νηματικής φάσης και ο συντελεστής διαστολής της ελεύθερης ενέργειας Landau – de Gennes και R η ακτίνα των πόρων. Η μείωση της θερμοκρασίας λόγω των φαινομένων επιφανειακής τάσης περιγράφεται ως $\Delta T \sim T_{I/N} \Delta \sigma / (\Delta H \rho R)$, όπου $\Delta \sigma$ και ΔH είναι, αντίστοιχα, η διαφορά της επιφανειακής τάσης μεταξύ της νηματικής και ισότροπης φάσης και η αντίστοιχη διαφορά στην ενθαλπία και ρ η πυκνότητα του υλικού. Ωστόσο, ορισμένες παράμετροι (k , S) είναι άγνωστες και η σχετική συνεισφορά τους δεν μπορεί να εκτιμηθεί.

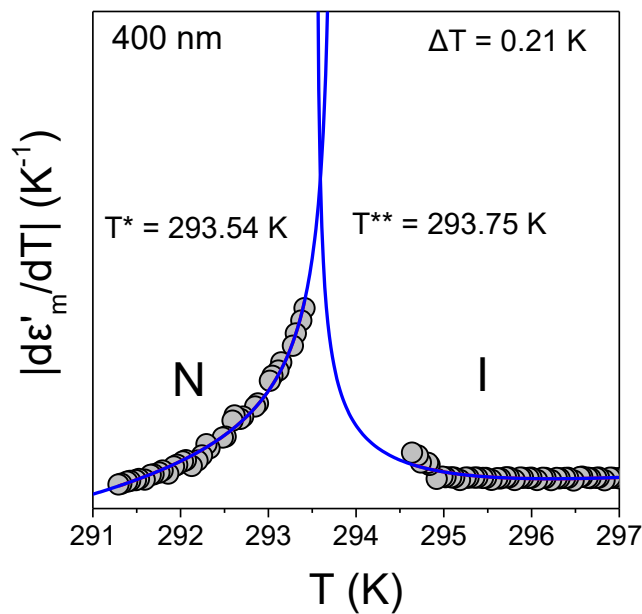
Περισσότερη πληροφορία για τη φύση της μετάβασης από την ισότροπη στη νηματική φάση της 1-δωδεκανόλης υπό περιορισμό μπορεί να ληφθεί από τη μελέτη προ- και μετα-μεταβατικών φαινομένων. Αυτή η πληροφορία εμπεριέχεται στην απόλυτη παράγωγο της διηλεκτρικής διαπερατότητας (Σχήμα 3.18). Η "κρίσιμη" συμπεριφορά της ποσότητας $|d\varepsilon'_m/dT|$ στη γειτονιά της μετάβασης I/N μπορεί να περιγραφεί από τις εξισώσεις^{20,21,29}:

$$\left| \frac{d\varepsilon'_m}{dT} \right|_L = A + B_L \left| \frac{T - T^{**}}{T^{**}} \right|^{-\alpha} + C \left[\frac{T - T^{**}}{T^{**}} \right] \quad (3.9)$$

$$\left| \frac{d\varepsilon'_m}{dT} \right|_H = A + B_H \left| \frac{T - T^*}{T^*} \right|^{-\alpha} + C \left[\frac{T - T^*}{T^*} \right] \quad (3.10)$$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (3.9) και (3.10), προσεγγίζοντας τη μετάβαση από τις χαμηλές (L) και υψηλές (H) θερμοκρασίες, αντίστοιχα, η απόλυτη παράγωγος $|d\varepsilon'_m/dT|$ παρουσιάζει μια εκθετική απόκλιση στις εικονικές θερμοκρασίες μεταβάσεων T^* , T^{**} . Η θερμοκρασία T^* αντιστοιχεί στο όριο της υπόψυξης της ισότροπης φάσης (που προκύπτει από την εξαγωγή των διακυμάνσεων πάνω από τη μετάβαση) και η θερμοκρασία T^{**} στο όριο της υπερθέρμανσης της νηματικής φάσης (που προκύπτει από την εξαγωγή των διακυμάνσεων κάτω από τη μετάβαση). Η μη-μηδενική περιοχή μεταστάθειας, $\Delta T = T^{**} - T^*$, υποδεικνύει μετάβαση πρώτης τάξης (μια μετάβαση δεύτερης τάξης ή μια συνεχής μετάβαση χαρακτηρίζονται από $\Delta T = 0$).³⁰ Στις εξισώσεις (3.9) και (3.10) οι όροι B_L και B_H είναι διαφορετικοί για κάθε πλευρά

της κορυφής, ενώ τα A και C είναι ίδια για κάθε πλευρά και αποτελούν το υπόβαθρο. Οι προσαρμογές των δεδομένων εκτελέστηκαν ταυτόχρονα και στις δύο πλευρές της απόλυτης παραγώγου, $|d\varepsilon'_m/dT|$, της μετάβασης I/N μεταξύ των θερμοκρασιών 294.6 K – 297.0 K και 291.3 K – 293.4 K, εντός της ισότροπης και της νηματικής φάσης, αντίστοιχα. Επίσης, θεωρήθηκε ότι η μετάβαση I/N βρίσκεται κοντά σε τρι-κρίσιμο σημείο, χρησιμοποιώντας $\alpha = 0.5$.³¹ Μόνο προ- και μετα-μεταβατικά φαινόμενα ελήφθησαν υπ' όψιν για την προσαρμογή των δεδομένων (αποκλείστηκε η κοινή περιοχή συνύπαρξης γύρω από την κορυφή της παραγώγου). Οι παράμετροι που προέκυψαν έχουν τιμές $A = -0.16 \pm 0.01 \text{ K}^{-1}$, $C = 6.1 \pm 0.6 \text{ K}^{-1}$ και $B_L = 0.018 \pm 0.002 \text{ K}^{-1}$, $B_H = 0.0107 \pm 0.0008 \text{ K}^{-1}$. Με την παραπάνω διαδικασία εκτιμήθηκε η περιοχή μεταστάθειας, $\Delta T = T^{**} - T^* = 0.21 \text{ K}$ για την 1-δωδεκανόλη σε πόρους διαμέτρου 400 nm (για μικρότερους πόρους η μικρή περιοχή μεταστάθειας ήταν πολύ περιορισμένη, καθιστώντας αδύνατη την ανάλυση. Από τη στιγμή που η προκύπτουσα περιοχή μεταστάθειας είναι μη-μηδενική ($\Delta T = T^{**} - T^* \neq 0$) συμπεραίνεται ότι η μετάβαση I/N είναι ασθενής μετάβαση πρώτης τάξης.



Σχήμα 3.18. Απόλυτη παράγωγος της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία, $|d\varepsilon'_m/dT|$, συναρτήσεως της θερμοκρασίας στη γειτονιά της μετάβασης I/N για την 1-δωδεκανόλη υπό περιορισμό σε πόρους με διάμετρο 400 nm. Από την "κρίσιμη" συμπεριφορά της απόλυτης παραγώγου κοντά στη μετάβαση I/N προκύπτει η περιοχή μεταστάθειας $\Delta T = T^{**} - T^*$ όπου T^{**} (T^*) είναι το όριο της υπερθέρμανσης (υπόψυξης) της νηματικής (ισότροπης) φάσης.

3.6 Δυναμική της 1-δωδεκανόλης απουσία περιορισμού

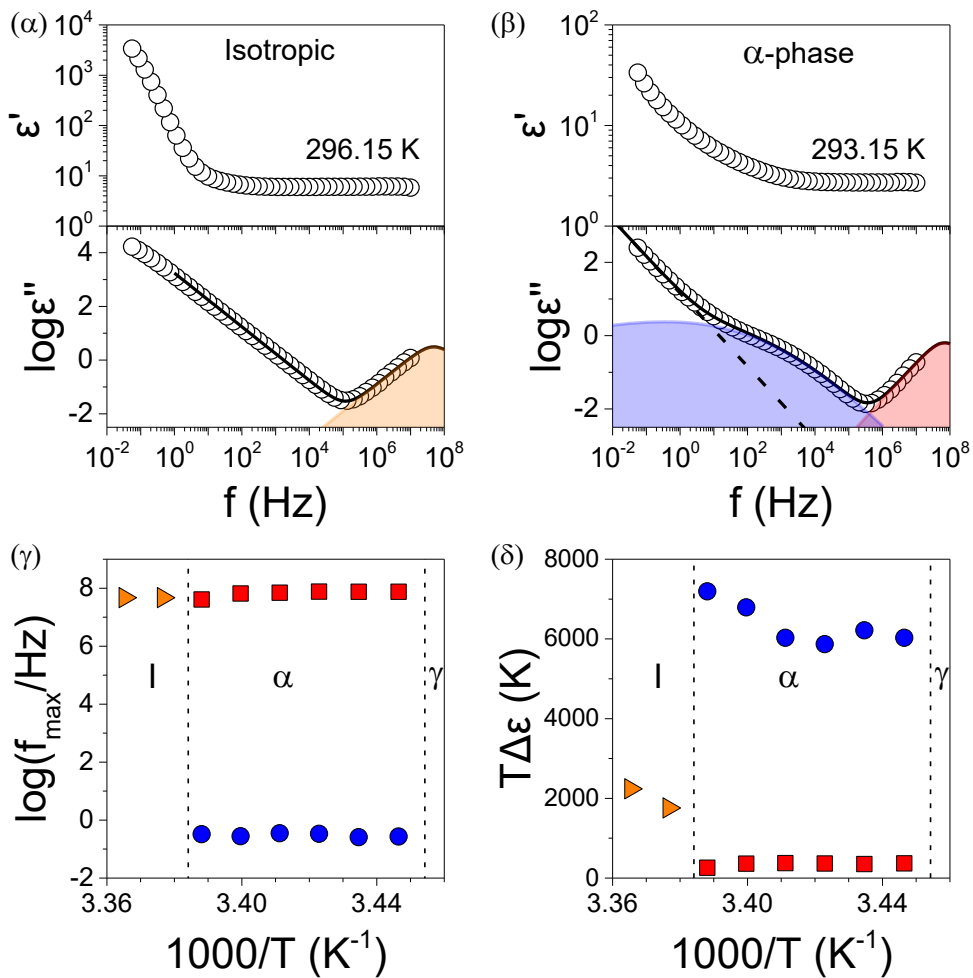
Στις προηγούμενες ενότητες, μελετήθηκε η δομή των κρυσταλλικών φάσεων, η σταθερότητά τους καθώς και οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων υπό περιορισμό. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν για πρώτη φορά τα δυναμικά χαρακτηριστικά της α -φάσης της 1-δωδεκανόλης και η δυναμική των διαφορετικών φάσεων των μικρότερων αλκοολών, με $n = 6, 7$, οι οποίες μπορούν να υποψυχθούν εύκολα.

Η δυναμική της 1-δωδεκανόλης μελετήθηκε απουσία περιορισμού και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 3.19. Η α -φάση (rotator) χαρακτηρίζεται από τον αργό επαναπροσανατολισμό των διπόλων (περίπου 8 τάξεις μεγέθους πιο αργός από την ισότροπη φάση, Σχήμα 3.19γ) με ευρεία κατανομή των χρόνων χαλάρωσης ($m = 0.22$, $mn = 1$). Η αργή κλίμακα χρόνου συγκριτικά με την ισότροπη φάση υποδηλώνει ότι τα μόρια είναι προσδεμένα σε μια κρυσταλλική φάση (μονοκλινή), όπου εκτελούν συνεχείς κινήσεις επαναπροσανατολισμού.

Ο διαχωρισμός μεταξύ μιας συνεχούς κίνησης επαναπροσανατολισμού και των παρεμποδισμένων περιστροφικών μεταπηδήσεων μεταξύ δύο ή τριών ισοδύναμων προσανατολισμών είναι δύσκολος (στα n -αλκάνια οι τελευταίες είναι γνωστές ως περιστροφικές (rotator) φάσεις R_I και R_{II}). Παρότι και οι δύο υποθέσεις οδηγούν σε ευρεία κατανομή των χρόνων χαλάρωσης, στην προκειμένη περίπτωση προτείνεται η πρώτη (δηλ. ο συνεχής προσανατολισμός) λόγω της τιμής του παράγοντα Kirkwood ($g_K = 1.3$ στους 293 K), η οποία προσεγγίζει την τιμή των μη-συσχετισμένων διπόλων.

Οι χαρακτηριστικές συχνότητες εντός της α -φάσης ακολουθούν θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius, $f_{max} = f_{\infty} e^{-E/RT}$, όπου f_{∞} είναι η συχνότητα χαλάρωσης στο όριο των πολύ υψηλών θερμοκρασιών και E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Εντός της περιορισμένης θερμοκρασιακής περιοχής όπου η α -φάση είναι σταθερή, προκύπτει μικρή ενέργεια ενεργοποίησης ($\sim 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Στην α -φάση παρατηρείται ένας ακόμη πιο γρήγορος μηχανισμός χαλάρωσης με πολύ μικρή ένταση. Η χρονική κλίμακα και η χαμηλή ένταση του πιο γρήγορου μηχανισμού υποδηλώνουν την ύπαρξη ατελειών εντός της α -φάσης όπου εμπεριέχεται ένα μικρό ποσοστό της ισότροπης φάσης. Από τη διηλεκτρική ένταση προκύπτει ότι $\sim 5\%$ των διπόλων βρίσκεται σε αυτή την κατάσταση (ατελειών).

Η 1-δωδεκανόλη επέτρεψε τη μελέτη της δυναμικής της α -φάσης απουσία περιορισμού. Βρέθηκε ότι η α -φάση είναι πράγματι μια κρυσταλλική φάση, η οποία χαρακτηρίζεται από αργή δυναμική. Εντός της α -φάσης, μεμονωμένα μόρια πιθανότατα εμφανίζουν πλήρη προσανατολιστική αταξία, οδηγώντας σε πολύ ευρεία κατανομή των χρόνων χαλάρωσης. Η δυναμική των άλλων φάσεων παρουσιάζεται στην επόμενη ενότητα.



Σχήμα 3.19. Διηλεκτρική διαπερατότητα και διηλεκτρικές απώλειες (α) στην ισότροπη φάση ($T = 296.15 \text{ K}$) και (β) στην α -φάση ($T = 293.15 \text{ K}$) της καθαρής 1-δωδεκανόλης (απουσία περιορισμού). (γ) Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης στην ισότροπη (I) και την α -φάση συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Οι κατακόρυφες γραμμές διαχωρίζουν τις φάσεις (ισότροπη, α και γ). (δ) Διηλεκτρική ένταση διορθωμένη ως προς τη θερμοκρασία, $T\Delta\epsilon$, συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας.

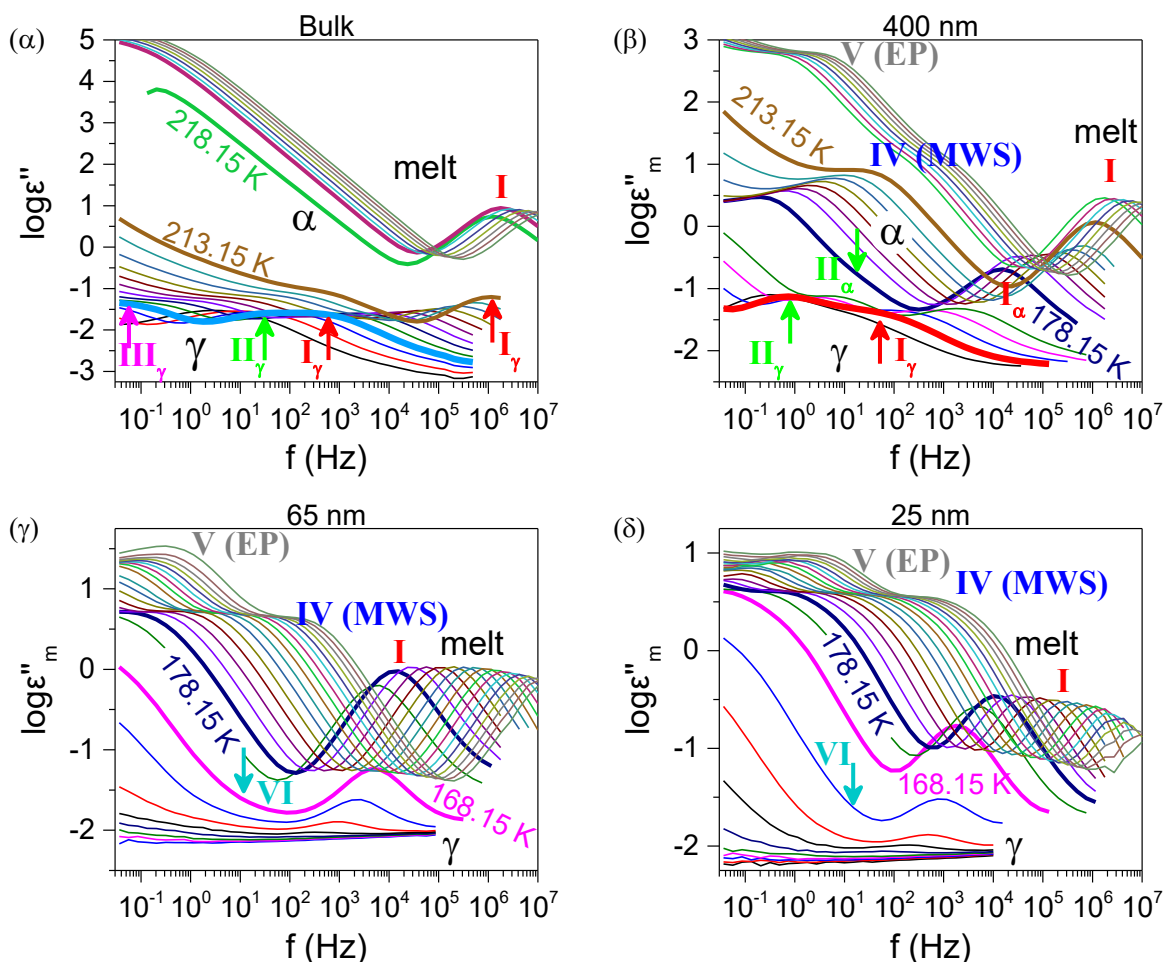
3.7 Δυναμική των μικρότερων αλκοολών (1-εξανόλης και 1-επτανόλης) υπό περιορισμό

Τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων (Σχήμα 3.13) στην ενότητα 3.4 έδειξαν ότι οι μικρότερες αλκοόλες ($n = 6$ και 7) εμφανίζουν μεγάλη περιοχή υπόψυξης. Αυτό το χαρακτηριστικό επιτρέπει τη μελέτη της δυναμικής τους εντός των διαφορετικών φάσεων, για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και διαμέτρων των πόρων. Επομένως, μελετήθηκε η δυναμική της 1-εξανόλης και της 1-επτανόλης απουσία περιορισμού και υπό περιορισμό σε πόρους αλουμίνας με διαμέτρους από 400 έως 25 nm, ξεκινώντας από την υγρή φάση και ψύχοντας μέχρι την αντίστοιχη φάση χαμηλών θερμοκρασιών. Για τη διάκριση των μηχανισμών χαλάρωσης χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος συμβολισμός: I_x , όπου τα λατινικά γράμματα υποδεικνύουν τους διαφορετικούς μηχανισμούς (I, II, III, IV, V, VI) και ο δείκτης x τις κρυσταλλικές φάσεις ($x = \alpha, \beta, \gamma$). Στην υγρή φάση, οι διηλεκτρικές απώλειες της καθαρής 1-εξανόλης (Σχήμα 3.20)

εμφανίζουν έναν έντονο μηχανισμό που σχετίζεται με το μηχανισμό Debye ($n = mn = 1$) στις υψηλές συχνότητες (μηχανισμός I , $T\Delta\varepsilon \sim 3760$ K) λόγω της χαλάρωσης των δομών που σχηματίζονται από υδρογονικούς δεσμούς (βλ. κεφάλαιο 1). Ο μηχανισμός που σχετίζεται με τις υπερμοριακές δομές λόγω υδρογονικών δεσμών παραμένει ο κυρίαρχος και υπό περιορισμό. Σε $T \sim 218$ K, η καθαρή 1-εξανόλη κρυσταλλώνεται στην α -φάση, η οποία παρατηρείται μόνο σε μια περιορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή (Σχήμα 3.13). Με περαιτέρω ψύξη, η α -φάση μετασχηματίζεται στη γ -φάση. Εντός της γ -φάσης ο μηχανισμός Debye διαχωρίζεται σε δύο συνιστώσες: μία πιο αργή (μηχανισμός II_γ , $T\Delta\varepsilon \sim 14$ K) και μία πιο γρήγορη (μηχανισμός I_γ , $T\Delta\varepsilon \sim 10$ K), οι οποίες πλησιάζουν μεταξύ τους καθώς μειώνεται η θερμοκρασία (το άθροισμα των διηλεκτρικών εντάσεων τους παραμένει σταθερό). Είναι σημαντικό ότι οι μηχανισμοί I_γ και II_γ δεν είναι τύπου Debye I_γ : $m \sim 0.74$, $mn = 0.87$, II_γ : $m \sim 0.77$, $mn = 0.38$). Ο μηχανισμός I_γ αποδίδεται στη χαλάρωση των υπερμοριακών δομών που σχηματίζονται μέσω υδρογονικών δεσμών σε περιοχές υγρής 1-εξανόλης, οι οποίες εμπεριέχονται μέσα στη γ -φάση και, κατά συνέπεια, περιορίζονται από τους κρυστάλλους. Το σενάριο αυτό ενισχύεται από τα αποτελέσματα της 1-εξανόλης υπό περιορισμό (βλ. παρακάτω). Ο μηχανισμός II_γ αποδίδεται στην περιορισμένη κίνηση των διπόλων στη διεπιφάνεια κρυστάλλου/υγρού. Επιπλέον, παρατηρείται και ένας πιο αργός μηχανισμός (III_γ) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (με $T\Delta\varepsilon \sim 19$ K και $m \sim 0.57$, $mn \sim 1$), ο οποίος είναι χαρακτηριστικός της γ -φάσης. Ο μηχανισμός III_γ αντικατοπτρίζει την αργή κίνηση επαναπροσανατολισμού των διπόλων τα οποία είναι προσδεμένα στη μονοκλινική μοναδιαία κυψελίδα.

Υπό περιορισμό (Σχήμα 3.20β,γ,δ), η περιοχή υπόψυξης της 1-εξανόλης αυξάνεται, καθιστώντας δυνατή τη μελέτη της δυναμικής του α -μηχανισμού χαλάρωσης, ο οποίος σχετίζεται με την κίνηση των μεμονωμένων υδροξυλικών ομάδων. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο γνωστός α -μηχανισμός στις αλκοόλες, που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου, είναι περίπου 1-2 τάξεις μεγέθους πιο γρήγορος από το μηχανισμό I και, επομένως, δε διακρίνεται εύκολα. Στην 1-εξανόλη υπό περιορισμό, ο ισχυρός μηχανισμός I δεν είναι πλέον Debye ($m \sim 0.97$, $mn \sim 0.92$). Στους πόρους 400 nm, η α -φάση διακρίνεται καθαρά για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (~ 35 K), γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων υπό περιορισμό (Σχήμα 3.13). Κατά την κρυστάλλωση, ο μηχανισμός I διαχωρίζεται σε δύο νέους μηχανισμούς: I_α και II_α . Η διηλεκτρική ένταση των μηχανισμών I_α και II_α είναι, αντίστοιχα, το $\sim 13\%$ και $\sim 2\%$ της έντασης του μηχανισμού I (στην υγρή φάση). Η προέλευση των νέων μηχανισμών είναι ίδια με εκείνη των μηχανισμών I_γ και II_γ στην καθαρή 1-εξανόλη. Ο μηχανισμός I_α αντικατοπτρίζει την κίνηση των διπόλων σε περιοχές της υγρής φάσης που περιορίζονται από τους κρυστάλλους της α -φάσης, ενώ ο μηχανισμός II_α σχετίζεται με τη

χαλάρωση των διπόλων στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Εντός της γ -φάσης, παρατηρούνται δύο μηχανισμοί (I_γ και II_γ) με παρόμοια διηλεκτρική ένταση αλλά μικρότερη σε σχέση με εκείνη στην α -φάση. Η μείωση της διηλεκτρικής έντασης υποδηλώνει καλύτερη μοριακή τάξη στη γ -φάση.



Σχήμα 3.20. Διηλεκτρικές απώλειες της καθαρής (α) και υπό περιορισμό 1-εξανόλης σε πόρους με διαμέτρους 400 nm (β), 65 nm (γ) και 25 nm (δ) κατά την ψύξη με θερμοκρασιακό βήμα 5 K. Η α -φάση παρατηρείται μόνο στην καθαρή 1-εξανόλη και στους πόρους με διάμετρο 400 nm, για περιορισμένη και μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή, αντίστοιχα. Σε πόρους μικρότερους από 400 nm, η α -φάση απουσιάζει και η υγρή 1-εξανόλη κρυσταλλώνεται απευθείας στη γ -φάση. Η τελευταία μετάβαση λαμβάνει χώρα σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Τα λατινικά γράμματα και οι ελληνικοί δείκτες υποδεικνύουν, αντίστοιχα, τους διαφορετικούς μηχανισμούς χαλάρωσης και τις κρυσταλλικές φάσεις.

Εκτός από τους μηχανισμούς που είναι γνωστοί για τις αλκοόλες (α - και τύπου Debye), παρατηρούνται δύο επιπλέον, πιο αργοί μηχανισμοί σε πόρους με διάμετρο 400 nm. Ο πιο αργός μηχανισμός (V) οφείλεται στην πόλωση των ηλεκτροδίων (Σχήμα Π.6). Ο δεύτερος (μηχανισμός IV) αντικατοπτρίζει την πόλωση Maxwell – Wagner – Sillars (MWS) λόγω ετερογενειών. Κατά την κρυστάλλωση (στην α -φάση) ο μηχανισμός IV γίνεται πιο αργός κατά

1-2 δεκάδες. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τη δυναμική της 1-δωδεκανόλης (ενότητα 3.6) στην ίδια (α -) φάση. Πιο συγκεκριμένα, η α -φάση χαρακτηρίζεται από τον αργό προσανατολισμό των διπόλων προσδεμένων σε κάποια κρυσταλλική φάση. Συνολικά, υπάρχουν τρεις μηχανισμοί χαλάρωσης εντός της α -φάσης: ένας γρήγορος μηχανισμός που σχετίζεται με τη δυναμική διπόλων σε περιοχές υποψυγμένης υγρής φάσης, ένας πολύ αργός μηχανισμός, ο οποίος αποδίδεται στη δυναμική των διπόλων στην κρυσταλλική φάση και ένας ενδιάμεσος μηχανισμός, που αντικατοπτρίζει η δυναμική των διπόλων στη διεπιφάνεια υγρού/κρυστάλλου.

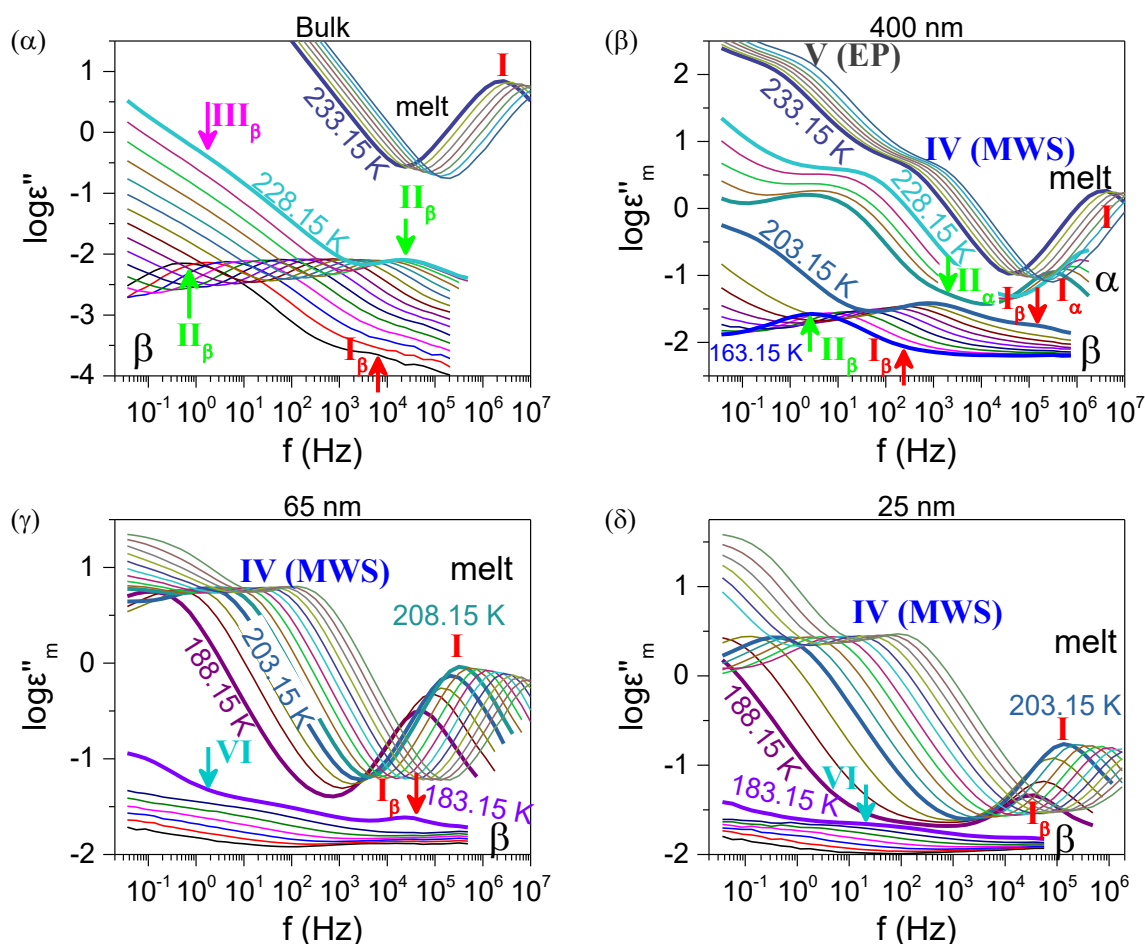
Σε πόρους μικρότερους από 400 nm, η α -φάση καταστέλλεται πλήρως και η 1-εξανόλη κρυσταλλώνεται απευθείας από την υγρή στη γ -φάση (Σχήμα 3.13). Η τελευταία μετάβαση λαμβάνει χώρα σταδιακά – όπως παρατηρείται και στις ισόχρονες μετρήσεις $\Delta\Phi$ (Σχήμα Π.1). Μια εκτιμώμενη ποσότητα (5%) της υγρής 1-εξανόλης συνυπάρχει με την κρυσταλλική φάση μέχρι την πλήρη κρυστάλλωση. Εντός της γ -φάσης, παρατηρείται ένας πολύ ασθενής και αργός μηχανισμός (VI) με ευρεία κατανομή των χρόνων χαλάρωσης ($m \sim 0.22$, $mn \sim 0.2$). Ο μηχανισμός VI αντικατοπτρίζει το συνεχή επαναπροσανατολισμό των διπόλων στη μονοκλινική μοναδιαία κυψελίδα.

Οι χαρακτηριστικές συχνότητες των διαφορετικών μηχανισμών χαλάρωσης για την καθαρή και υπό περιορισμό 1-εξανόλη απεικονίζονται στο Σχήμα 3.22. Εμφανώς, η δυναμική της υγρής 1-εξανόλης γίνεται πιο γρήγορη υπό περιορισμό. Από τα διαγράμματα των χαρακτηριστικών συχνοτήτων προκύπτουν οι ενέργειες ενεργοποίησης των διαφόρων μηχανισμών στην υγρή και τις κρυσταλλικές φάσεις της 1-εξανόλης (Σχήμα 3.23α) και της 1-επτανόλης (Σχήμα 3.23β). Η ενέργεια ενεργοποίησης της 1-εξανόλης απουσία περιορισμού στην υγρή φάση είναι $33.7 \pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και μεγαλώνει υπό περιορισμό ($34.01 \pm 0.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $36.8 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $35.8 \pm 0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $37.2 \pm 0.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ σε πόρους με διαμέτρους 400, 65, 35 και 25 nm, αντίστοιχα), εμφανίζοντας γραμμική εξάρτηση με το αντίστροφο της διαμέτρου των πόρων (d), ως $E_a = A + B/d$, με $A = 33.78 \pm 0.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $B = 90 \pm 20 \text{ nm}\cdot\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Στην α -φάση (400 nm), η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού I_α έχει τιμή όμοια με της υγρής φάσης ($38.3 \pm 0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), όπως είναι αναμενόμενο λόγω της προέλευσής του. Από την άλλη πλευρά, η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού II_α είναι υψηλότερη ($43 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) και βρίσκεται σε συμφωνία με την απόδοση του μηχανισμού στη δυναμική διπόλων που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μεταξύ του υποψυγμένου υγρού και της α -φάσης. Εντός της γ -φάσης, οι ενέργειες ενεργοποίησης των μηχανισμών I_γ και II_γ διαφέρουν σημαντικά. Η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού II_γ είναι συγκρίσιμη με εκείνη του μηχανισμού I στη υγρή φάση ($\sim 36 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ο μηχανισμός I_γ έχει πολύ μεγαλύτερη

ενέργεια ενεργοποίησης ($50.4 \pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), η οποία αυξάνεται περισσότερο υπό περιορισμό ($61.7 \pm 0.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ σε πόρους 400 nm). Η μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης αντικατοπτρίζει επίσης την καλύτερη οργάνωση των μορίων στη γ -φάση. Για πόρους με διαμέτρους μικρότερες από 400 nm, όπου η μετάβαση από την υγρή στη γ -φάση λαμβάνει χώρα σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, η εκτίμηση της ενέργειας ενεργοποίησης είναι δύσκολη.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυναμική της 1-επτανόλης (Σχήμα 3.21 και Σχήμα 3.22). Η 1-επτανόλη απουσία περιορισμού κρυσταλλώνεται απευθείας στη β -φάση. Πράγματι, ο μηχανισμός I ($T\Delta\varepsilon \sim 3150 \text{ K}$) εμφανίζει ασυνέχεια σε $T \sim 230 \text{ K}$. Στη β -φάση παρατηρούνται δύο μηχανισμοί: ένα αργός (μηχανισμός II_β , $T\Delta\varepsilon \sim 5 \text{ K}$) και ένας πιο γρήγορος και πολύ ασθενής (μηχανισμός I_β , $T\Delta\varepsilon \sim 0.2 \text{ K}$). Η προέλευση των μηχανισμών I_x και II_x είναι η ίδια με την περίπτωση της 1-εξανόλης. Υπό περιορισμό, ο μηχανισμός I γίνεται εμφανώς γρηγορότερος. Η α -φάση παρατηρείται μόνο σε πόρους με διάμετρο 400 nm, σε μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή ($\sim 25 \text{ K}$). Στην α -φάση, οι μηχανισμοί I_α και II_α αντιστοιχούν στο 3% και 8% της διηλεκτρικής έντασης του μηχανισμού I στην υγρή φάση. Επίσης, όπως και στην 1-εξανόλη, η α -φάση της 1-επτανόλης χαρακτηρίζεται από τον αργό προσανατολισμό των διπόλων στους κρυστάλλους με μονοκλινική μοναδιαία κυψελίδα (μηχανισμός IV). Ο ακόμη πιο αργός και πολύ έντονος μηχανισμός (V) αντικατοπτρίζει την πόλωση ηλεκτροδίων (Σχήμα Π.7). Σε πόρους με διαμέτρους μικρότερες των 400 nm, ο μηχανισμός I_β γίνεται πιο αργός καθώς μειώνεται η θερμοκρασία και η διηλεκτρική του ένταση μειώνεται σταδιακά μέχρι το δείγμα να κρυσταλλωθεί πλήρως. Στους μικρότερους πόρους (65 και 25 nm), εμφανίζεται και ένας επιπλέον ασθενής μηχανισμός (VI) στη β -φάση, όπως και στην 1-εξανόλη.

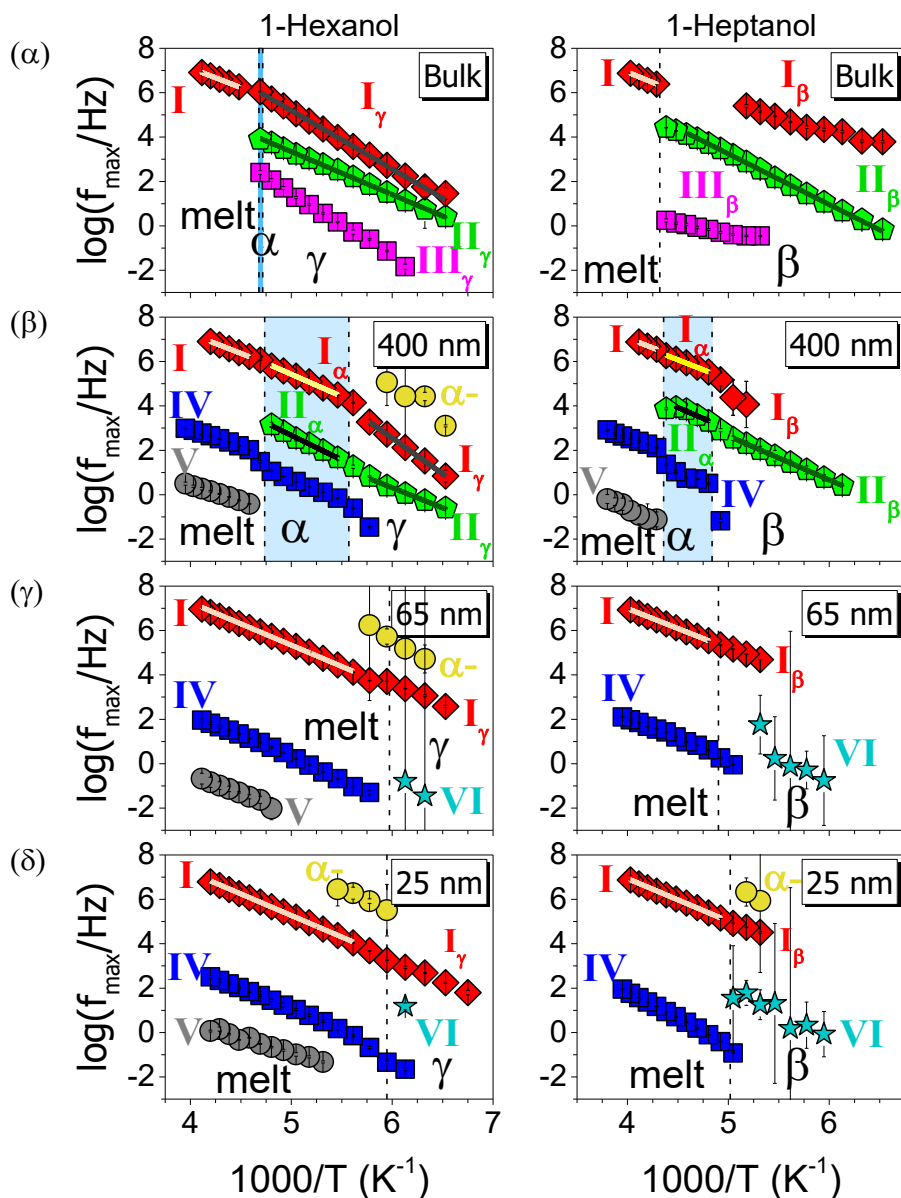
Η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού I στην υγρή 1-επτανόλη είναι υψηλότερη από εκείνη στην 1-εξανόλη ($35.84 \pm 0.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ έναντι $33.7 \pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Υπό περιορισμό, η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης εμφανίζει ασθενή γραμμική εξάρτηση με το αντίστροφο της διαμέτρου των πόρων (d), (από $34 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ σε πόρους 400 nm έως $36.7 \pm 0.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ σε πόρους 25 nm) ως $E_a = A' + B'/d$, με $A' = 33.4 \pm 0.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $B' = 54 \pm 30 \text{ nm}\cdot\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Στην α -φάση (400 nm), ο μηχανισμός I_α έχει ενέργεια ενεργοποίησης ($34 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) κοντά στην τιμή του μηχανισμού I , ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού II_α είναι μεγαλύτερη ($38 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ο μηχανισμός II_β στη β -φάση έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης, όπως αναμένεται από τη μεγαλύτερη τάξη.



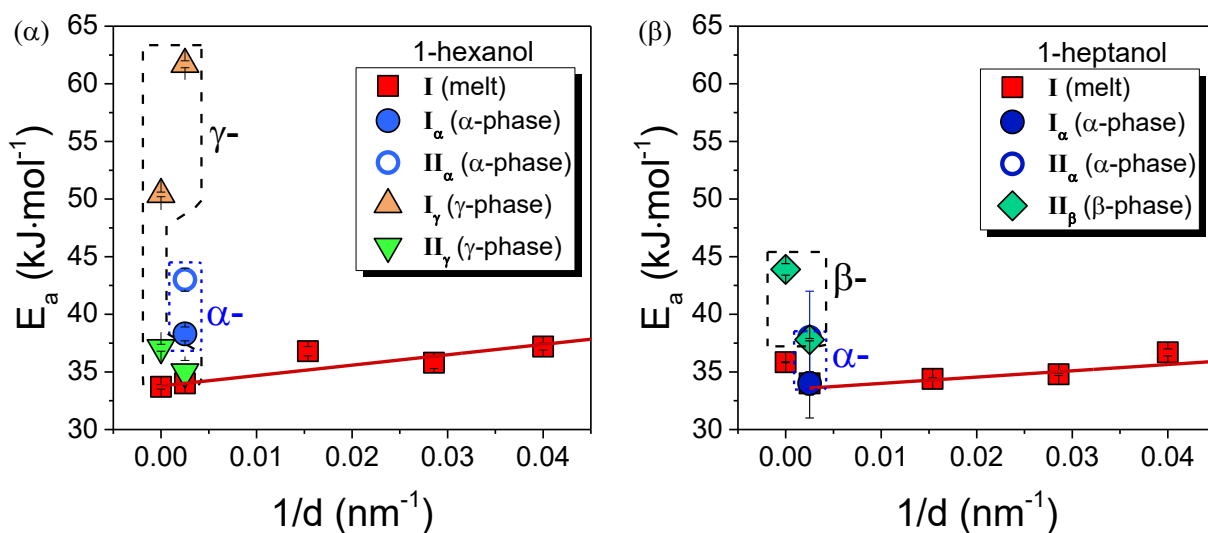
Σχήμα 3.21. Διηλεκτρικές απώλειες της καθαρής (α) και υπό περιορισμό 1-επτανόλης σε πόρους με διαμέτρους 400 nm (β), 65 nm (γ) και 25 nm (δ) κατά την ψύξη με θερμοκρασιακό βήμα 5 K. Η α-φάση παρατηρείται μόνο στην 1-επτανόλη σε πόρους με διάμετρο 400 nm, στη θερμοκρασιακή περιοχή από 228.15 K έως 208.15 K. Στην καθαρή 1-επτανόλη και σε πόρους μικρότερους από 400 nm, η α-φάση απουσιάζει και η υγρή 1-επτανόλη κρυσταλλώνεται απευθείας και σταδιακά στη β-φάση. Οι διαφορετικοί μηχανισμοί και οι κρυσταλλικές φάσεις υποδεικνύονται από τα λατινικά γράμματα και τους ελληνικούς δείκτες, αντίστοιχα.

Συνοψίζοντας, όσον αφορά τη δυναμική, σε κάθε φάση παρατηρούνται ξεχωριστοί μηχανισμοί με χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης και ενέργειες ενεργοποίησης που αντικατοπτρίζουν το βαθμό οργάνωσης (Σχήμα 3.22 και Σχήμα 3.23). Στην υγρή φάση τόσο της 1-εξανόλης όσο και της 1-επτανόλης βρέθηκε ότι η δυναμική γίνεται πιο γρήγορη υπό περιορισμό. Επιπλέον, ο μηχανισμός Debye που αντιστοιχεί στη χαλάρωση υπερμοριακών δομών λόγω υδρογονικών δεσμών έχει όμοια ενέργεια ενεργοποίησης ($\sim 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) στην υποψυγμένη υγρή και στην α-φάση (μηχανισμοί I και I_α , αντίστοιχα). Ο μηχανισμός Debye υπό περιορισμό αντικατοπτρίζει τη δυναμική των διπόλων υπερμοριακών δομών σε περιοχές υγρής φάσης που βρίσκονται δίπλα στις κρυσταλλικές φάσεις. Η γ-φάση χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης ($\sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), η οποία γίνεται ακόμη μεγαλύτερη υπό περιορισμό ($\sim 62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Από την άλλη πλευρά, η β-φάση εμφανίζει μικρότερη ενέργεια

ενεργοποίησης ($\sim 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Γενικά, συμπεραίνεται ότι όσο πιο οργανωμένη είναι μία φάση (γ) χαρακτηρίζεται από πιο αργή δυναμική και πιο υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, δηλ. κάθε φάση έχει το δικό της δυναμικό αποτύπωμα. Τέλος, τα παραπάνω αποτελέσματα ενισχύονται από την ανάλυση της δυναμικής των ίδιων αλκοολών σε τροποποιημένους πόρους, οι οποίοι παρεμποδίζουν τις αλληλεπιδράσεις των μορίων με τα τοιχώματά τους (Σχήματα Π.8 – 11).



Σχήμα 3.22. Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης της 1-εξανόλης (αριστερά) και της 1-επτανόλης (δεξιά) απουσία περιορισμού (α) και υπό περιορισμό σε πόρους αλουμίνας με διαμέτρους από 400 έως 25 nm (β-δ). Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές υποδηλώνουν τις μεταβάσεις από τις ισόχρονες μετρήσεις $\Delta\Phi$. Οι γαλάζιες περιοχές αναπαριστούν την α-φάση. Οι διαφορετικοί μηχανισμοί υποδεικνύονται από τα λατινικά γράμματα, ενώ οι κρυσταλλικές φάσεις από τους ελληνικούς δείκτες, α , β και γ . Ο α -μηχανισμός που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου υποδεικνύεται από τους κίτρινους κύκλους.



Σχήμα 3.23. Ενέργειες ενεργοποίησης των μηχανισμών: I στην υγρή φάση (τετράγωνα), I_α (γεμάτοι κύκλοι) και II_α (άδειοι κύκλοι) στην α -φάση, I_γ (πάνω τρίγωνα) και II_γ (κάτω τρίγωνα) στη γ -φάση και II_β (ρόμβοι) στη β -φάση για την 1-εξανόλη (α) και την 1-επτανόλη (β). Οι κόκκινες γραμμές αποτελούν γραμμικές προσαρμογές των δεδομένων (βλ. κείμενο).

3.8 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο μελετήθηκε ο πολυμορφισμός πρωτοταγών κρυσταλλικών αλκοολών με αριθμό ανθράκων, n , από 6 έως 12, απουσία περιορισμού μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Παρατηρήθηκαν τρεις κρυσταλλικές φάσεις. Η πρώτη ήταν η α - ή rotator φάση στις υψηλές θερμοκρασίες, η οποία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μετασχηματίστηκε στη β - ή γ -φάση για περιττό ή άρτιο αριθμό ανθράκων, αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας ταυτόχρονη προσαρμογή των δεδομένων της συνολικής μεταβολής της ενθαλπίας κατά την τήξη και των θερμοκρασιών τήξης και θέτοντας τη θερμοκρασία τήξης για άπειρο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας στην αντίστοιχη τιμή των αλκανίων (409 K), εξήχθησαν οι συνεισφορές των μεθυλενίων και των άκρων των αλυσίδων στις μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας. Όπως ήταν αναμενόμενο, η μεταβολή της ενθαλπίας ανά μεθυλένιο είχε ίδια τιμή (στο όριο του σφάλματος) για τις n -αλκοόλες και τα n -αλκάνια (3.8 ± 0.1 kJ·mol⁻¹ και 3.7 ± 0.1 kJ·mol⁻¹, αντίστοιχα). Παρά τις όμοιες μεταβολές στην ενθαλπία, οι θερμοκρασίες τήξης των n -αλκανίων είναι σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες των αντίστοιχων n -αλκοολών (κατά ~ 40 K). Η διαφορά αυτή δικαιολογείται από τη μικρή μεταβολή της εντροπίας κατά την τήξη λόγω της μοριακής τάξης στην υγρή φάση των n -αλκοολών.

Υπό περιορισμό, οι μικρότερες αλκοόλες (με $n = 6 - 8$) εμφάνισαν μεγάλη περιοχή υπόψυξης ακόμη και σε πόρους με διαστάσεις περίπου 500 φορές μεγαλύτερες από τη μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου, υποδηλώνοντας ότι το ευρύ δίκτυο υδρογονικών δεσμών

εκτείνεται σε μακροσκοπική κλίμακα. Επίσης, μελετήθηκε η σταθερότητα των κρυσταλλικών φάσεων μέσα από τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων. Η α -φάση παρατηρήθηκε στις μικρότερες αλκοόλες ($n = 6$ και 7) μόνο εντός των μεγάλων πόρων (διαμέτρων $400 - 200$ nm), για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Στις μεγαλύτερες αλκοόλες, μέχρι και την 1-ενδεκανόλη ($n = 8 - 11$), η α -φάση παρατηρήθηκε σε όλες τις διαμέτρους των πόρων. Ωστόσο, στην 1-δωδεκανόλη υπό περιορισμό η α -φάση αποσταθεροποιήθηκε και δημιουργήθηκε μία νέα, νηματική φάση. Η νηματική φάση, που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στις n -αλκοόλες, έδειξε να αποσταθεροποιείται για πόρους με διάμετρο μικρότερη των ~ 20 nm, επιτρέποντας την κρυστάλλωση της 1-δωδεκανόλης απευθείας στη γ -φάση.

Όσον αφορά τα σημεία τήξης υπό περιορισμό, οι θερμοκρασίες περιγράφηκαν από δύο εξισώσεις Gibbs – Thomson για τους μεγαλύτερους και τους μικρότερους πόρους. Ανάλογα με τον αριθμό των ανθράκων, ο λόγος των κλίσεων των δύο εξισώσεων Gibbs – Thomson υπό ισχυρό και ασθενή περιορισμό, αντίστοιχα, ήταν από $1/2$ έως $1/5$. Από τις αντίστοιχες κλίσεις εξήχθησαν οι διεπιφανειακές ενέργειες μεταξύ κρυστάλλου και υγρού, σ_{sl} , υπό ασθενή και ισχυρό περιορισμό. Βρέθηκε πως ο περιορισμός επηρεάζει σημαντικά τη διεπιφανειακή ενέργεια. Στους μικρότερους πόρους η διεπιφανειακή ενέργεια μειώθηκε σημαντικά σε σύγκριση με τους μεγαλύτερους πόρους (ασθενής περιορισμός), αντικατοπτρίζοντας αυξημένες αλληλεπιδράσεις με τα τοιχώματα των πόρων και μερική τήξη.

Τέλος, μελετήθηκε η δυναμική των κρυσταλλικών αλκοολών, για πρώτη φορά. Αρχικά, εξετάστηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες της α -φάσης της 1-δωδεκανόλης απουσία περιορισμού. Βρέθηκε ότι η α -φάση χαρακτηρίζεται από αργούς χρόνους χαλάρωσης (~ 8 τάξεις μεγέθους πιο αργούς από την ισότροπη φάση), από ευρεία κατανομή των χρόνων χαλάρωσης και ασθενή θερμοκρασιακή εξάρτηση. Στη συνέχεια, η δυναμική των μικρότερων αλκοολών ($n = 6$ και 7) απουσία και παρουσία περιορισμού έδειξε ότι τόσο οι χρόνοι χαλάρωσης όσο και οι ενέργειες ενεργοποίησης διαφέρουν εντός των διαφορετικών φάσεων. Γενικά, βρέθηκε ότι όσο πιο οργανωμένη είναι μία φάση, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης: $E_\gamma > E_\beta > E_\alpha > E_{melt}$. Με άλλα λόγια η κάθε φάση έχει το δικό της δυναμικό αποτύπωμα. Μεταξύ των διαφορετικών φάσεων, η γ -φάση με τη μεγαλύτερη οργάνωση έχει πιο αργή δυναμική. Επιπλέον, η τροποποίηση των πόρων με trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane, ώστε να γίνουν υδρόφοβοι, έδειξε μείωση της διηλεκτρικής έντασης του διεπιφανειακού μηχανισμού μεταξύ της κρυσταλλικής και της υγρής φάσης και μεγαλύτερες ενέργειες ενεργοποίησης. Και οι δύο παρατηρήσεις υποδηλώνουν καλύτερη οργάνωση που προκύπτει από τη δράση των επιφανειακά κατευθυνόμενων μορίων trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane.

Οι μικρότερες n -αλκοόλες βρίσκονται στην υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου ($T_m < 280$ K για $n < 10$) και εμφανίζουν μεγαλύτερη μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη

συγκριτικά με τα *n*-αλκάνια. Για παράδειγμα, η 1-επτανόλη τήκεται κάτω από τους 240 K και έχει μεγαλύτερη μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη ($186 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) από το 1-οκτάνιο ($180 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Η 1-οκτανόλη έχει ακόμη μεγαλύτερη μεταβολή ενθαλπίας κατά την τήξη ($195 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) από το 1-οκτάνιο. Επιπλέον, ο περιορισμός των *n*-αλκοολών σε πόρους με διάμετρο $\sim 200 \text{ nm}$ διατηρεί σε μεγάλο βαθμό τη μεταβολή ενθαλπίας κατά την τήξη ενώ μετατοπίζει την κρυστάλλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν τις χαμηλότερες *n*-αλκοόλες υπό περιορισμό σε πορώδεις μήτρες ελκυστικά υποψήφια υλικά για διατάξεις αποθήκευσης θερμικής ενέργειας.

3.9 Αναφορές

1. Tanaka, K., Seto, T. & Hayashida, T. Phase Transformation of *n*-Higher Alcohols. (I). *Bull. Inst. Chem. Res.* **35**, 123–139 (1958).
2. Tanaka, K., Seto, T., Watanabe, A. & Hayashida, T. Phase Transformation of *n*-Higher Alcohols. (II). *Bull. Inst. Chem. Res.* **37**, 281–293 (1959).
3. Abrahamsson, S., Larsson, G. & von Sydow, E. The Crystal Structure of the Monoclinic Form of *n*-Hexadecanol. *Acta Cryst.* **13**, 770 (1960).
4. Watanabe, A. Synthesis and Physical Properties of Normal Higher Primary Alcohols. IV. Thermal and X-Ray Studies on the Polymorphism of the Alcohols of Even Carbon Numbers from Dodecanol to Tetratriacontanol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34**, 1728 (1961).
5. Watanabe, A. The Synthesis and the Physical Properties of Normal Higher Primary Alcohols. V. Thermal and X-Ray Studies of the Polymorphism of Alcohols of Odd Carbon Numbers from Undecanol to Heptatriacontanol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **36**, 336 (1963).
6. Michaud, F., Ventolà, L., Calvet, M. T., Cuevas-Diarte, M. A., Solans, X. & Font-Bardía, M. The γ -form of *n*-eicosanol. *Acta Cryst.* **C56**, 219–221 (2000).
7. Ventolà, L., Ramírez, T., Calvet, T., Solans, X., Cuevas-Diarte, M. A., Negrier, P., Mondieig, D., van Miltenburg, J. C. & Oonk, H. A. J. Polymorphism of *N*-alkanols: 1-heptadecanol, 1-octadecanol, 1-nonadecanol, and 1-eicosanol. *Chem. Mater.* **14**, 508–517 (2002).
8. Garner, W. E., Van Bibber, K. & King, A. M. CCXI.—The melting points and heats of crystallisation of the normal long-chain hydrocarbons. *J. Chem. Soc.* 1533–1541 (1931).
9. Kuchhal, Y. K., Shukla, R. N. & Biswas, A. B. Differential thermal analysis of *n*-long chain alcohols and corresponding alkoxy ethanols. *Thermochim. Acta* **31**, 61–70 (1979).

10. Costa, J. C. S., Mendes, A. & Santos, L. M. N. B. F. Chain Length Dependence of the Thermodynamic Properties of *n*-Alkanes and their Monosubstituted Derivatives. *J. Chem. Eng. Data* **63**, 1–20 (2018).
11. Henschel, A., Huber, P. & Knorr, K. Crystallization of medium-length 1-alcohols in mesoporous silicon: An x-ray diffraction study. *Phys. Rev. E* **77**, 42602 (2008).
12. Berwanger, R., Henschel, A., Knorr, K., Huber, P. & Pelster, R. Phase transitions and molecular dynamics of *n*-hexadecanol confined in silicon nanochannels. *Phys. Rev. B* **79**, 125442 (2009).
13. Hoffman, J. D. & Smyth, C. P. Molecular Rotation in the Solid Forms of Some Long-Chain Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 431–439 (1949).
14. Asai, K., Yoda, E. & Yamanaka, S. On the Anomaly of the Dielectric Properties of *n*-Higher Alcohols. *J. Phys. Soc. Jpn.* **10**, 634–642 (1955).
15. Takeyama, M. On the Dielectric Properties of α -phase *n*-Higher Alcohols and Associated Electromotive Force. *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 1167–1168 (1957).
16. Floudas, G., Paluch, M., Grzybowski, A. & Ngai, K. L. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems. Effects of Pressure.* (Springer, 2011).
17. Kremer, F. & Schönhal, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy.* (Springer, 2002).
18. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> .
19. Maroncelli, M., Qi, S. P., Strauss, H. L. & Snyder, R. G. Nonplanar conformers and the phase behavior of solid *n*-alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237–6247 (1982).
20. Selevou, A., Papamokos, G., Steinhart, M. & Floudas, G. 8OCB and 8CB Liquid Crystals Confined in Nanoporous Alumina: Effect of Confinement on the Structure and Dynamics. *J. Phys. Chem. B* **121**, 7382–7394 (2017).
21. Selevou, A., Papamokos, G., Yildirim, T., Duran, H., Steinhart, M. & Floudas, G. Eutectic liquid crystal mixture E7 in nanoporous alumina. Effects of confinement on the thermal and concentration fluctuations. *RSC Adv.* **9**, 37846–37857 (2019).
22. Grigoriadis, C., Duran, H., Steinhart, M., Kappl, M., Butt, H.-J. & Floudas, G. Suppression of Phase Transitions in a Confined Rodlike Liquid Crystal. *ACS Nano* **5**, 9208–9215 (2011).
23. Alcoutlabi, M. & McKenna, G. B. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R461 (2005).
24. Hamilton, B. D., Ha, J.-M., Hillmyer, M. A. & Ward, M. D. Manipulating Crystal Growth and Polymorphism by Confinement in Nanoscale Crystallization Chambers. *Acc. Chem. Res.* **45**, 414–423 (2012).

25. Ketcham, W. M. & Hobbs, P. V. An experimental determination of the surface energies of ice. *Philos. Mag.* **19**, 1161–1173 (1969).
26. Sonnenberger, N., Anders, N., Golitsyn, Y., Steinhart, M., Enke, D., Saalwächter, K. & Beinert, M. Pharmaceutical nanocrystals confined in porous host systems – interfacial effects and amorphous interphases. *Chem. Commun.* **52**, 4466–4469 (2016).
27. Jerome, B. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.* **54**, 391 (1991).
28. Kuzma, M. & Labes, M. M. Liquid Crystals in Cylindrical Pores: Effects on Transition Temperatures and Singularities. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **100**, 103–110 (1983).
29. Diez-Berart, S., López, D. O., de la Fuente, M. R., Salud, J., Pérez-Jubindo, M. A., Finotello, D. Critical behaviour in liquid-crystalline phase transitions: a comparative study of 9OCB in bulk and Anopore membranes. *Liq. Cryst.* **37**, 893–901 (2010).
30. Kleman, M. & Lavrentovich, O. D. *Soft Matter Physics. An Introduction.* (Springer, 2003).
31. Mukherjee, P. K. The $T_M - T^*$ puzzle of the nematic-isotropic phase transition. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 9191–9205 (1998).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική άμορφων αλκοολών

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο 1 έγινε ήδη λόγος για τη δυναμική των άμορφων αλκοολών. Οι άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες¹ είναι το απλούστερο σύστημα υδρογονικών δεσμών που μπορούν εύκολα να υποψυχθούν, χωρίς να κρυσταλλωθούν. Επομένως, παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη της δυναμικής τους. Στις καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών των μονοϋδρικών αλκοολών, εκτός από το δευτερεύοντα β -μηχανισμό (Johari – Goldstein²) και τον κύριο α -μηχανισμό χαλάρωσης (που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου) εμφανίζεται και ένας έντονος πιο αργός μηχανισμός, γνωστός ως "Debye"³⁻⁵.

Όσον αφορά την προέλευσή του, ο μηχανισμός Debye αντικατοπτρίζει τη χαλάρωση υπερμοριακών δομών, οι οποίες σχηματίζονται συνεπεία των υδρογονικών δεσμών (ΥΔ). Για την ερμηνεία της προέλευσής του έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα. Τα επικρατέστερα είναι το μοντέλο της μεταβατικής αλυσίδα (TCM) και ενός πρόσφατου που συσχετίζει τις αλκοόλες με "ζωντανά" πολυμερή απουσία εμπλοκών. Το TCM συσχετίζει το μηχανισμό Debye με τη χαλάρωση της συνολικής διπολικής ροπής της μεταβατικής αλυσίδας, καθώς ορισμένα μόρια αλκοολών αποσπώνται και κάποια άλλα συνδέονται στην υπερμοριακή δομή. Σύμφωνα με το δεύτερο μοντέλο, η προέλευση του μηχανισμού Debye αποδίδεται στον επαναπροσανατολισμό υπό-αλυσίδων των υπερμοριακών δομών αντί της συνολικής διπολικής ροπής της υπερμοριακής αλυσίδας.

Η *μοριακή αρχιτεκτονική*, και συγκεκριμένα η ακριβής θέση του υδροξυλίου, επηρεάζει σημαντικά τη διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού "Debye".^{1,6} Όταν το υδροξύλιο βρίσκεται στην άκρη της αλκυλικής αλυσίδας, π.χ. στην 1-προπανόλη⁷⁻¹² ή τη 2-αιθυλο-1-εξανόλη,^{10,13-17} σχηματίζονται υπερμοριακές δομές λόγω υδρογονικών δεσμών που μοιάζουν με γραμμικές αλυσίδες, οι οποίες οδηγούν στην εμφάνιση εντός έντονου μηχανισμού Debye. Αντίθετα, όταν το υδροξύλιο βρίσκεται σε κάποια ενδότερη θέση, όπως στην 4-μεθυλο-3-επτανόλη,^{14,17-21} σχηματίζονται υπερμοριακές δομές που θυμίζουν δακτυλίους και η ένταση του μηχανισμού Debye είναι μειωμένη. Επίσης, διηλεκτρικές μελέτες²⁰ σε μια σειρά ισομερών αλκοολών με οκτώ άνθρακες (*j*-μεθυλο-3-επτανόλη, με *j* = 3, 4, 5 και 6) έδειξαν ότι η διηλεκτρική ένταση (και η χαρακτηριστική συχνότητα χαλάρωσης) εξαρτάται ισχυρά και από τη θέση της μεθυλικής ομάδας, λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης του υδροξυλίου.

Οι υδρογονικοί δεσμοί επηρεάζονται σημαντικά και από την άσκηση πίεσης σε συστήματα αλκοολών, προκαλώντας μεταβολές στη διηλεκτρική ένταση και το

χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης του μηχανισμού Debye. Μελέτες μονοϋδρικών αλκοολών υπό πίεση^{13,22-24} έδειξαν ότι ο μηχανισμός Debye και οι μηχανισμοί α και β πλησιάζουν μεταξύ τους. Επιπρόσθετα, και η *μοριακή αρχιτεκτονική* έπαιξε ρόλο. Για παράδειγμα, σε αλκοόλες όπου το υδροξύλιο βρισκόταν σε θέσεις κοντά στα άκρα των αλκυλικών αλυσίδων, η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού τύπου Debye βρέθηκε να μειώνεται με την αύξηση της πίεσης. Αντίθετα, όταν το υδροξύλιο βρισκόταν μακριά από τα άκρα του μορίου, η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού τύπου Debye βρέθηκε να αυξάνεται με την πίεση.

Ο περιορισμός μπορεί επίσης να επηρεάσει την ικανότητα των αλκοολών να σχηματίζουν υδρογονικούς δεσμούς και, ως εκ τούτου, το μηχανισμό Debye. Σε μελέτες της 2-αιθυλο-1-εξανόλης²⁵⁻²⁸ χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά περιοριστικά μέσα (Na-vermiculite clay,²⁵ vycor glass,²⁶ νανοπορώδης πυριτία^{27,28} και αλουμίνα²⁸) αλλά με περιορισμένο εύρος της διαμέτρου των πόρων. Βρέθηκε ότι ο περιορισμός μπορεί να μειώσει τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν στο σχηματισμό υπερμοριακών δομών λόγω υδρογονικών δεσμών. Οι Talik κ.ά. μελέτησαν ορισμένες μονοϋδρικές αλκοόλες υπό περιορισμό σε πυριτία και αλουμίνα ως συνάρτηση της επιφανειακής τροποποίησης των πόρων για δύο διαμέτρους (10 και 4 nm). Έδειξαν την παρουσία ενός νέου μηχανισμού, πιο αργού από το μηχανισμό τύπου Debye, που σχετίζεται με τον επαναπροσανατολισμό μορίων προσροφημένων στα τοιχώματα των πόρων.

Παρά την εκτεταμένη έρευνα που έχει ήδη διεξαχθεί, η ακριβής εξάρτηση των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών από το μέγεθος των πόρων παραμένει άγνωστη. Για τη βαθύτερη κατανόηση της επίδρασης του περιορισμού, στην παρούσα μελέτη συνδυάζονται υπολογισμοί των διπολικών ροπών διαφορετικών διαμορφώσεων της 1-προπανόλης εφαρμόζοντας τη θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας (density functional theory – DFT) με μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ($\Delta\Phi$) συναρτήσεως της θερμοκρασίας για τρεις μονοϋδρικές αλκοόλες με διαφορετική αρχιτεκτονική. Για πρώτη φορά, αναλύεται λεπτομερώς η δομή της 1-προπανόλης, όσον αφορά τη διπολική ροπή και τις ενέργειες των κυκλικών και γραμμικών υπερδομών. Επίσης, μελετάται η επίδραση του περιορισμού σε τρεις αλκοόλες με διαφορετική αρχιτεκτονική. Οι δύο πρώτες αρχιτεκτονικές αφορούν την 1-προπανόλη και τη 2-αιθυλο-1-εξανόλη (2E1H), όπου ο μηχανισμός τύπου Debye είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός στη $\Delta\Phi$. Η τρίτη αρχιτεκτονική αφορά την 4-μεθυλο-3επτανόλη (4M3H), όπου ο μηχανισμός Debye εμφανίζει (μειωμένη) διηλεκτρική ένταση συγκρίσιμη με του α -μηχανισμού. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών DFT και η ακριβής εξάρτηση των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί χαλάρωσης από το μέγεθος των πόρων, χρησιμοποιώντας δισκία αλουμίνας με μεγάλο εύρος της διαμέτρου των πόρων (από 400 έως 20 nm). Τέλος, με χρήση των υπολογισμένων

διπολικών ροπών και των διηλεκτρικών εντάσεων του μηχανισμού που σχετίζεται με τους υδρογονικούς δεσμούς, εκτιμάται ο αριθμός των μορίων που απαρτίζουν γραμμικές υπερμοριακές δομές συναρτήσει του βαθμού του περιορισμού και της τροποποίησης της επιφάνειας των πόρων.

4.2 1-προπανόλη

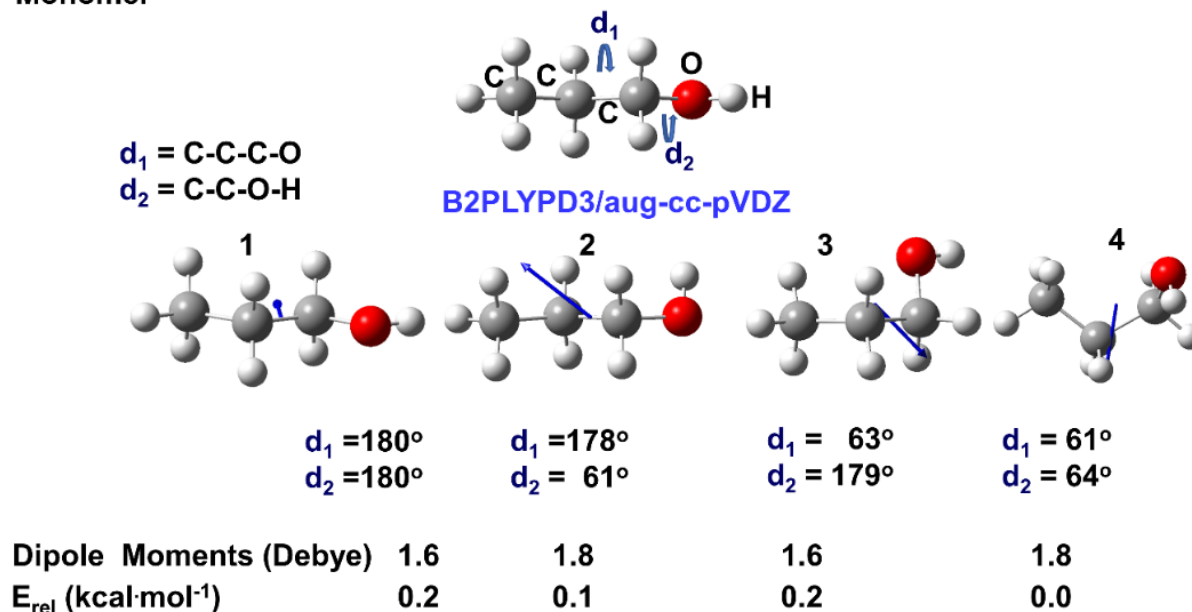
Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της υπολογιστικής μελέτης του Δρ. Γ. Παπαμώκου για την 1-προπανόλη[‡], τα οποία στη συνέχεια συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της ΔΦ. Από τους υπολογισμούς DFT προέκυψαν τόσο γραμμικές όσο και κυκλικές αλυσίδες, παρόλο που οι αρχικές δομικές μονάδες ήταν γραμμικές. Τα αποτελέσματα για το μονομερές της 1-προπανόλης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1. Η διαμόρφωση 1 αναπαριστά πλήρως εκτεταμένη δομή. Η διαμόρφωση 2 έχει τους τρεις άνθρακες και το οξυγόνο σε πλήρως εκτεταμένη διάταξη και το C-C-O-H σε gauche διάταξη. Η διαμόρφωση 3 έχει τους τρεις άνθρακες και το οξυγόνο σε gauche διάταξη και η γωνία C-C-O-H είναι 180°. Η διαμόρφωση 4 έχει τις δύο διέδρες γωνίες σε gauche διάταξη. Οι τέσσερις διαμορφώσεις έχουν σχεδόν την ίδια ενέργεια (οι διαφορές είναι μικρότερες από 0.2 kcal mol⁻¹), αποκαλύπτοντας ότι η 1-προπανόλη είναι ένα πολύ εύκαμπτο μόριο. Η τιμή της διπολικής ροπής κυμαίνεται από 1.6 έως 1.8 D, ωστόσο το διάνυσμά της (μπλε βέλος στο Σχήμα 4.1) έχει σημαντικά διαφορετικό προσανατολισμό, ανάλογα με τη διαμόρφωση του μορίου.

Οι ελάχιστες και οι μέγιστες τιμές της διπολικής ροπής για ένα διμερές 1-προπανόλης παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.12. Τα διμερή με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη διπολική ροπή αποτελούνται από τα ζεύγη μονομερών 1-2 και 2-4, αντίστοιχα (Σχήμα 4.1). Οι δύο γεωμετρίες (2-1 και 2-4) επαναβελτιστοποιήθηκαν σε ένα χαμηλότερο επίπεδο θεωρίας (DFT- ω B97X-D/avg-cc-pVDZ) για την εξέταση της επίδρασης του θεωρητικού επιπέδου. Για το συνδυασμό 1-2, η γεωμετρία άλλαξε ελαφρώς και η νέα τιμή της διπολικής ροπής ήταν 2.9 D. Για το συνδυασμό 2-4 η νέα τιμή ήταν 3.9 D.

Τα αποτελέσματα των επιλεγμένων βελτιστοποιημένων γεωμετριών των *τριμερών* παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.13. Στην προκειμένη περίπτωση ταυτοποιήθηκαν γραμμικές και κυκλικές δομές. Η μεγαλύτερη διπολική ροπή μεταξύ των 64 αρχικών διαμορφώσεων ήταν 6.3 D, για μια γραμμική αλυσίδα (αλληλεπιδρώντα μονομερή: 2-4-2). Η μικρότερη διπολική ροπή (1.5 D) προέκυψε για μια κυκλική δομή (αλληλεπιδρώντα μονομερή: 1-2-3), η οποία είναι επίσης η πιο σταθερή. Θέτοντας την ενέργεια της κυκλικής δομής στο μηδέν, η σχετική ενέργεια των τριμερών 2-4-2 είναι 3.9 kcal mol⁻¹, σημαντικά υψηλότερη από του διμερούς.

[‡] Λεπτομέρειες της υπολογιστικής μελέτης δίνονται στην αναφορά [43].

Monomer



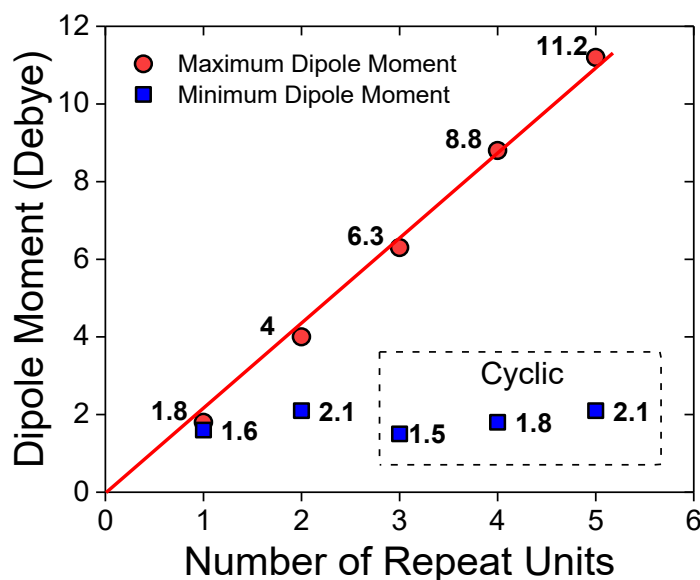
Σχήμα 4.1. Αναπαράσταση των βελτιστοποιημένων διαμορφώσεων της 1-προπανόλης, του επιπέδου θεωρίας και της βάσης δεδομένων, των διεδρων γωνιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σάρωση του διαμορφωτικού δυναμικού ενεργειακού χώρου και οι τιμές τους για τις βελτιστοποιημένες δομές, οι διπολικές ροπές (Debye) και οι σχετικές ενέργειες E_{rel} (kcal·mol⁻¹). Το διάνυσμα της διπολικής ροπής υποδεικνύεται από το μπλε βέλος.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα ενός τετραμερούς 1-προπανόλης (ως γραμμική αλυσίδα με τη μεγαλύτερη διπολική ροπή και ως κυκλική δομή) παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.14. Από τις 64 αρχικές διαμορφώσεις, 8 οδήγησαν σε ελαχιστοποιημένες δομές με σημαντικά υψηλότερη ενέργεια (37-45 kcal·mol⁻¹) από τη διαμόρφωση με $E_{\text{rel}} = 0.0$ kcal·mol⁻¹, οι οποίες αποκλείστηκαν. Η μεγαλύτερη διπολική ροπή για τη γραμμική αλυσίδα του τετραμερούς ήταν 8.8 D (αλληλεπιδρώντα μονομερή: 2-4-2-2). Για την κυκλική δομή, η διπολική ροπή ήταν 1.8 D (αλληλεπιδρώντα μονομερή: 2-4-2-1). Εντοπίστηκαν αρκετές κυκλικές δομές (στο Σχήμα Π.14 παρουσιάζεται εκείνη με τη χαμηλότερη τιμή). Η κυκλική δομή με τη χαμηλότερη ενέργεια ($E_{\text{rel}} = 0.0$ kcal·mol⁻¹) είχε διπολική ροπή 1.9 D. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των 2-4-2-2 και 2-4-2-1 ήταν 10.8 kcal·mol⁻¹.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το πενταμερές της 1-προπανόλης παρουσιάζονται στο Σχήμα Π.15. Η γραμμική αλυσίδα του πενταμερούς είχε διπολική ροπή 11.2 D, ενώ η κυκλική δομή μόλις 2.1 D. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο δομών (γραμμικής και κυκλικής) αυξήθηκε σε 14.4 kcal·mol⁻¹. Οι αποστάσεις μεταξύ του οξυγόνου και του πρωτονίου που συμμετέχουν στον υδρογονικό δεσμό γίνονται συστηματικά μικρότερες: από το διμερές στο πενταμερές οι τιμές μετατοπίζονται από 1.91 σε 1.68 Å (Σχήματα Π.12 – Π.15). Το φαινόμενο

αυτό είναι πιο εμφανές στις κυκλικές δομές και μπορεί να εξηγήσει εν μέρει τη σταθερότητά τους. Συγκρίνοντας μία γραμμική και μία κυκλική αλυσίδα με τον ίδιο αριθμό μονομερών, ο επιπρόσθετος υδρογονικός δεσμός της τελευταίας δομής παρέχει επιπλέον σταθερότητα στη μοριακή δομή.

Οι μέγιστες τιμές της διπολικής ροπής ως συνάρτηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων μονάδων στις υπερμοριακές δομές απεικονίζονται στο Σχήμα 4.2. Η γραμμή αποτελεί γραμμική προσαρμογή δεδομένων με $\mu = (2.18/D) \cdot N_D$, όπου N_D είναι ο αριθμός των μορίων που συνδέονται γραμμικά. Η παραπάνω σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη των τιμών της διπολικής ροπής γραμμικών αλυσίδων με μεγαλύτερο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων. Ωστόσο, σύμφωνα με τις ενέργειες που παρουσιάστηκαν παραπάνω, η γραμμική αλυσίδα δεν μπορεί να έχει άπειρο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων, καθώς γίνεται ενεργειακά ασταθής.



Σχήμα 4.2. Μέγιστες και ελάχιστες τιμές της διπολικής ροπής για μια αλυσίδα 1-προπανόλης συναρτήσει του αριθμού των επαναλαμβανόμενων μονάδων για διαφορετικές διαμορφώσεις (γραμμικές, κυκλικές).

Η γραφική αναπαράσταση της διπολικής ροπής συναρτήσει του αριθμού των μονομερών και των σχετικών ενεργειών τους για όλα τα συστήματα παρουσιάζεται στο Παράρτημα (Σχήμα Π.16). Από τη διασπορά και τον οπτικό έλεγχο όλων των δομών που προκύπτουν είναι φανερό ότι οι γεωμετρίες με υψηλές διπολικές ροπές είναι λιγότερο σταθερές. Η συμπεριφορά αυτή γίνεται πιο εμφανής για δομές με τρεις ή περισσότερες επαναλαμβανόμενες μονάδες. Συστήματα με διπολικές ροπές πιο κοντά στα 2.0 D τείνουν να είναι κυκλικά (εξαιρουμένου του διμερούς) και έχουν πολύ χαμηλές ή τις χαμηλότερες ενέργειες.

Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας για τη σταθερότητα των κυκλικών δομών βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενα θεωρητικά ευρήματα. Γραμμικές και κυκλικές δομές μεθανόλης, αιθανόλης, 1-προπανόλης, 1-βουτανόλης, 1-πεντανόλης και 1-εξανόλης μελετήθηκαν με κβαντικούς χημικούς υπολογισμούς.²⁹ Μικρές κυκλικές δομές τετραμερών και τριμερών και μεγαλύτερες γραμμικές δομές (εξαμερή) ήταν κυρίαρχες στην υγρή φάση όλων των αλκοολών.²⁹ Δομικές μελέτες μοριακών μοντέλων υγρής μεθανόλης, αιθανόλης και 1-προπανόλης που βασίστηκαν σε μοριακή δυναμική Monte Carlo αντίστροφης μεθόδου και ενοποιημένου ατόμου έδειξαν ότι οι κυκλικές δομές μπορεί να αποτελούν έως το ~ 35% της υγρής φάσης και είναι πιο άφθονες στην 1-προπανόλη.³⁰ Θεωρητικές μελέτες της μεθανόλης έχουν δείξει ότι οι κυκλικές δομές είναι οι πιο σταθερές.³¹⁻³⁴ Στην παρούσα θεωρητική μελέτη των μονομερών, διμερών, τριμερών, τετραμερών και πενταμερών της 1-προπανόλης προέκυψε και η διπολική ροπή για κάθε γεωμετρία. Οι ενέργειες των ολιγομερών έδειξαν ότι οι κυκλικές δομές και γενικά οι δομές με πιο συμπαγή γεωμετρία είναι πιο σταθερές από τις ανοιχτές – εκτεταμένες – δομές. Η σταθερότητα των πρώτων αυξήθηκε με την αύξηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων μονάδων (Σχήμα Π.16), υποδεικνύοντας ότι οι γραμμικές δομές δεν μπορούν να έχουν άπειρο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων σε πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση.

4.2.1 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

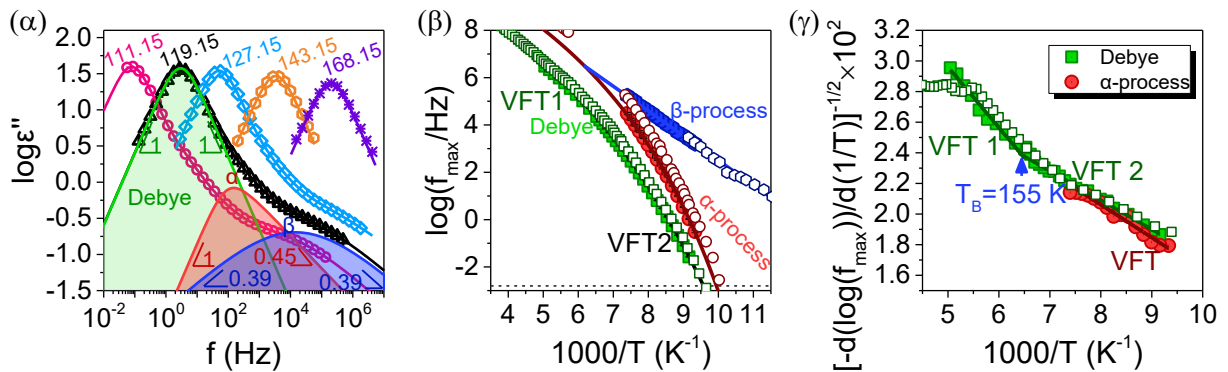
Οι διηλεκτρικές ιδιότητες της 1-προπανόλης απουσία περιορισμού είναι γνωστές.⁷⁻¹² Παρατηρούνται τρεις μηχανισμοί χαλάρωσης (Σχήμα 4.3). Ο πιο γρήγορος είναι ο β -μηχανισμός και ακολουθείται από τον α -μηχανισμό, ο οποίος σχετίζεται με την κίνηση των υδροξυλικών ομάδων. Η θερμοκρασία στην οποία "παγώνει" η δυναμική του α -μηχανισμού είναι η θερμοκρασία υάλου, T_g . Ο πιο αργός είναι ο μηχανισμός Debye (με παραμέτρους εύρους $m = mn = 1$). Από την ανάλυση των καμπυλών των διηλεκτρικών απωλειών (Σχήμα 4.3α) εξήχθησαν οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης στο μέγιστο των κορυφών, f_{\max} , οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3β συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας και συγκρίνονται με δεδομένα της βιβλιογραφίας.⁷ Οι f_{\max} του β -μηχανισμού ακολουθούν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius: $f_{\max} = f_{\infty} \cdot \exp(-E/RT)$, με μοναδική ενέργεια ενεργοποίησης. Η $f_{\max}(T)$ των μηχανισμών α και Debye ακολουθεί την εξίσωση Vogel – Fulcher – Tammann (VFT):

$$f_{\max} = f_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.1)$$

όπου f_{∞} είναι ένας προ-εκθετικός παράγοντας, B η παράμετρος ενεργοποίησης και T_0 η θερμοκρασία Vogel (γνωστή και ως "ιδανική" θερμοκρασία υάλου). Παρά την ίδια VFT συμπεριφορά των δύο μηχανισμών, ο μηχανισμός Debye εμφανίζει πιο ασθενή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης από τη θερμοκρασία (και την πίεση), $\tau_D(T, P)$ συγκριτικά με τον α -μηχανισμό, $\tau_{\alpha}(T, P)$, καθώς η θερμοκρασία πλησιάζει τη θερμοκρασία υάλου, T_g . Η συμπεριφορά αυτή έχει εξηγηθεί συνδυάζοντας το TCM με το μοντέλο σύζευξης (coupling model).¹⁰ Στο Σχήμα 4.3γ παρουσιάζονται οι παράγωγοι των f_{\max} για τους μηχανισμούς Debye και α ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Στην αναπαράσταση της παραγώγου οι εξισώσεις VFT και Arrhenius γίνονται γραμμικές, ως

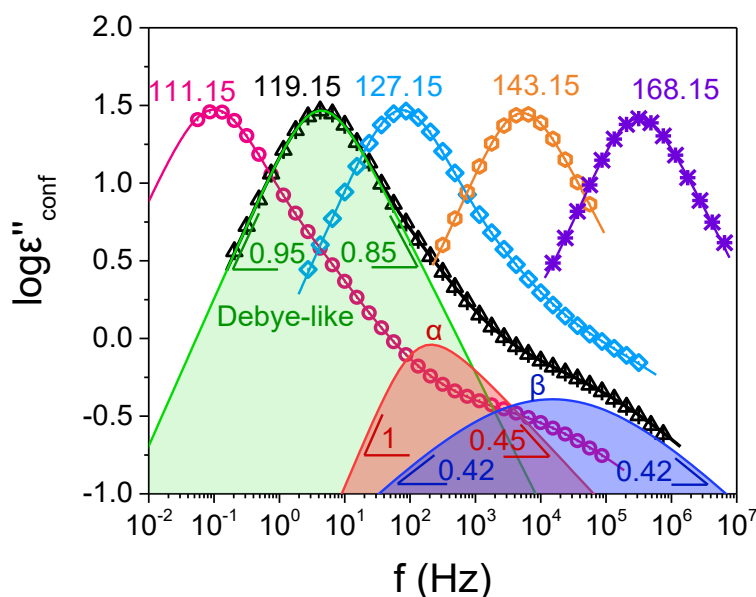
$$[d \log(f_{\max})/d(1/T)]^{-1/2} = (1 - T_0/T) \cdot B^{-1/2} \quad (4.2)$$

όπου $T_0 = 0$, για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius. Όπως έχει περιγραφεί στη βιβλιογραφία,³⁵ η παραπάνω μέθοδος είναι ευαίσθητη στην ακριβή θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} και κυρίως στην αλλαγή από την εξίσωση VFT σε Arrhenius. Είναι εμφανές ότι ο μηχανισμός Debye εμφανίζει δύο διαφορετικές εξαρτήσεις VFT (VFT1, VFT2 στο Σχήμα 4.3γ). Η αλλαγή των $f_{\max}(T)$ από τη VFT1 στη VFT2 λαμβάνει χώρα σε μία θερμοκρασία, η οποία υποδεικνύεται ως $T_B \sim 155$ K.



Σχήμα 4.3. (α) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της καθαρής 1-προπανόλης σε επιλεγμένες θερμοκρασίες: 111.15 K, 119.15 K, 127.15 K, 143.15 K, 168.15 K, που υποδεικνύονται από διαφορετικά σύμβολα και χρώματα. Οι αντίστοιχες συνεχείς γραμμές είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων στο άθροισμα τριών εξισώσεων Havriliak – Negami. Οι συνιστώσες με πράσινο, κόκκινο και μπλε χρώμα αντιστοιχούν στους μηχανισμούς Debye, α και β , σε θερμοκρασία 119.15 K. Οι παράμετροι σχήματος των τριών μηχανισμών σε αυτή τη θερμοκρασία υποδεικνύονται από τις κλίσεις στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες. (β) Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης της καθαρής 1-προπανόλης. Τα τετράγωνα, οι κύκλοι και τα εξάγωνα υποδεικνύουν τους μηχανισμούς Debye, α και β , αντίστοιχα. Τα γεμάτα σύμβολα αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές συχνότητες, f_{\max} , της παρούσας μελέτης, ενώ τα άδεια σύμβολα είναι βιβλιογραφικά δεδομένα.⁷ (γ) Αντίστοιχη παράγωγος των f_{\max} ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας για την καθαρή 1-προπανόλη. Τα τετράγωνα αντιστοιχούν στο μηχανισμό Debye και οι κύκλοι στον α -μηχανισμό. Τα γεμάτα σύμβολα προέρχονται από την παρούσα μελέτη, ενώ τα άδεια σύμβολα από τη βιβλιογραφία.⁷

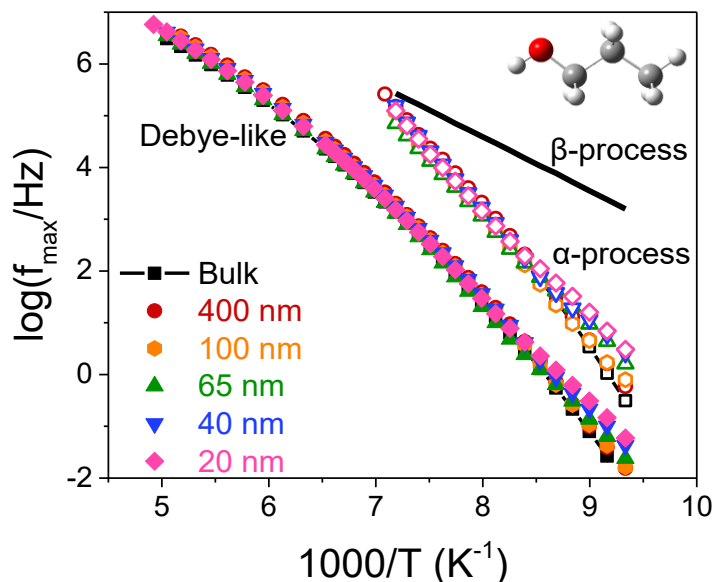
Οι καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 1-προπανόλης σε πόρους αλουμίνας διαμέτρου 400 nm απεικονίζονται στο Σχήμα 4.4, για ορισμένες επιλεγμένες θερμοκρασίες. Οι πιο γρήγοροι μηχανισμοί β και α περιγράφονται, αντίστοιχα, από τις εξισώσεις Cole – Cole ($m = mn$) και Cole – Davidson ($m = 1$), σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.⁷ Η παράμετρος σχήματος του α -μηχανισμού από την πλευρά των υψηλών συχνοτήτων είναι $mn \sim 0.44$. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο πιο αργός μηχανισμός γίνεται οιονεί-Debye, υπό περιορισμό, με παραμέτρους σχήματος $m \sim 0.97$, $mn \sim 0.85$. Η 1-προπανόλη σε πόρους με διαμέτρους 100, 65, 40 και 20 nm παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά (Παράρτημα, Σχήμα Π.17).



Σχήμα 4.4. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 1-προπανόλης υπό περιορισμό σε πόρους διαμέτρου 400 nm σε επιλεγμένες θερμοκρασίες: 111.15 K, 119.15 K, 127.15 K, 143.15 K, 168.15 K, που υποδεικνύονται από διαφορετικά σύμβολα και χρώματα. Οι αντίστοιχες συνεχείς γραμμές είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων στο άθροισμα τριών εξισώσεων Havriliak – Negami. Οι συνιστώσες με πράσινο, κόκκινο και μπλε χρώμα αντιστοιχούν στους μηχανισμούς Debye, α και β , σε θερμοκρασία 119.15 K. Οι παράμετροι σχήματος των τριών μηχανισμών σε αυτή τη θερμοκρασία υποδεικνύονται από τις κλίσεις στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες.

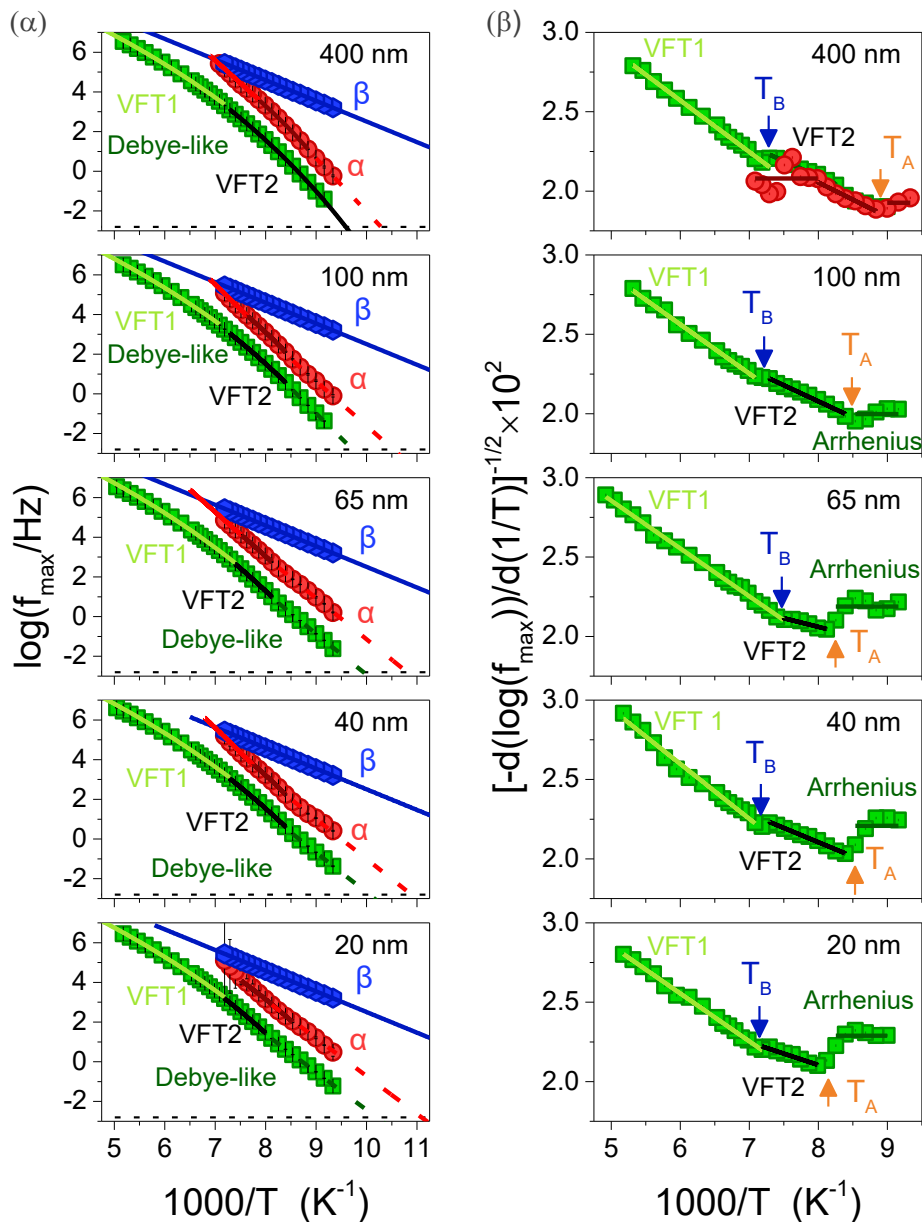
Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} για την καθαρή και υπό περιορισμό 1-προπανόλη. Είναι εμφανές ότι η δυναμική του α -μηχανισμού και του πιο αργού μηχανισμού, του οιονεί-Debye, γίνεται πιο γρήγορη υπό περιορισμό. Επίσης, η θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} της 1-προπανόλης υπό περιορισμό γίνεται πιο γραμμική (δηλ. εμφανίζει πιο μικρή καμπυλότητα) στους μικρότερους πόρους. Οι λεπτομέρειες των μηχανισμών χαλάρωσης υπό περιορισμό μπορούν να συζητηθούν με τη βοήθεια του Σχήματος 4.6. Στο Σχήμα 4.6α παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} της 1-προπανόλης

υπό περιορισμό, ενώ στο Σχήμα 4.6β απεικονίζονται οι παράγωγοι των f_{\max} για τους ίδιους μηχανισμούς ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας, αποκαλύπτοντας αλλαγές στις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες που διαχωρίζουν τις εξαρτήσεις VFT και Arrhenius.



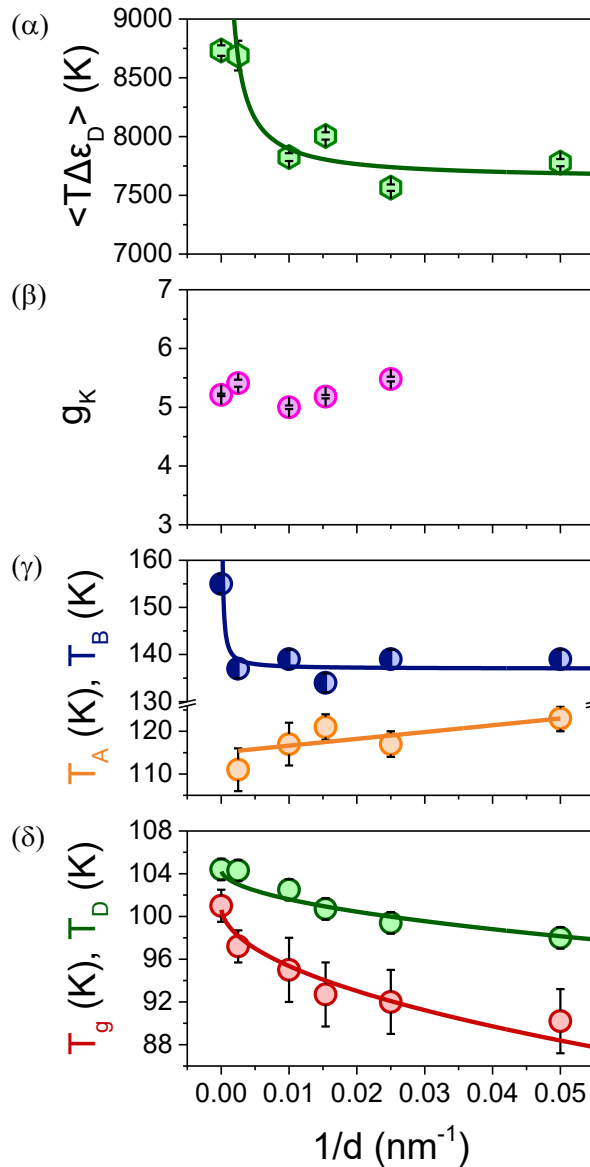
Σχήμα 4.5. Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης της καθαρής (μαύρα τετράγωνα) και υπό περιορισμό 1-προπανόλης. Οι κόκκινοι κύκλοι, τα πορτοκαλί εξάγωνα, τα πράσινα πάνω τρίγωνα, τα μπλε κάτω τρίγωνα και οι ροζ ρόμβοι υποδεικνύουν τις χαρακτηριστικές συχνότητες για την 1-προπανόλη σε πόρους με διαμέτρους 400, 100, 65, 40 και 20 nm, αντίστοιχα. Οι μηχανισμοί (ιονεί-) Debye και α υποδεικνύονται από τα γεμάτα και άδεια σύμβολα, αντίστοιχα. Η μαύρη γραμμή αναφέρεται στο β -μηχανισμό.

Όπως και στην 1-προπανόλη απουσία περιορισμού, ο ιονεί-Debye μηχανισμός υπό περιορισμό εμφανίζει δύο VFT εξαρτήσεις (VFT1, VFT2, στο Σχήμα 4.6β), οι οποίες διαχωρίζονται στη χαρακτηριστική θερμοκρασία T_B . Η T_B βρέθηκε να μειώνεται υπό περιορισμό: από τους ~ 155 K στους ~ 137 K, χωρίς να εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση στους μικρότερους πόρους. Παράλληλα, η θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} του ιονεί-Debye μηχανισμού αποκλίνει από τη VFT2 και αλλάζει σε Arrhenius σε μια θερμοκρασία $T_A \sim 119 \pm 2$ K για διαμέτρους των πόρων από 400 έως 20 nm (Σχήμα 4.7γ). Η εμφανής αλλαγή στη δυναμική υπό περιορισμό υποδηλώνει ότι ο ιονεί-Debye μηχανισμός γίνεται λιγότερο συνεργατικός. Το συμπέρασμα αυτό είναι συμβατό με ένα μειωμένο αριθμό των επαναλαμβανόμενων μονάδων που απαρτίζουν τις υπερμοριακές δομές (βλ. παρακάτω).



Σχήμα 4.6. (α) Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης της 1-προπανόλης υπό περιορισμό σε πόρους αλουμίνας με διαμέτρους από 400 (πάνω) έως 20 nm (κάτω). Ο ιονεΐ-Debye μηχανισμός απεικονίζεται με τα πράσινα σύμβολα. Τα κόκκινα και μπλε σύμβολα αντιστοιχούν στους μηχανισμούς α και β . Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} για τον ιονεΐ-Debye μηχανισμό περιγράφεται από δύο εξισώσεις VFT, οι οποίες υποδεικνύονται από τις πράσινες και μαύρες γραμμές. Οι f_{\max} για τον α -μηχανισμό ακολουθούν Arrhenius εξάρτηση στις υψηλές θερμοκρασίες (συνεχείς κόκκινες γραμμές). Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, με αύξηση του βαθμού του περιορισμού, οι f_{\max} αποκλίνουν από τη VFT (σκούρες κόκκινες γραμμές) και ακολουθούν Arrhenius εξάρτηση (διακεκομμένες κόκκινες γραμμές). Οι οριζόντιες διακεκομμένες μαύρες γραμμές αντιστοιχούν σε χρόνο χαλάρωσης 100 s. (β) Αντίστοιχες παράγωγοι των f_{\max} ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας για την 1-προπανόλη υπό περιορισμό. Τα μπλε και πορτοκαλί βέλη υποδεικνύουν, αντίστοιχα, τη θερμοκρασία (T_B) στην οποία η VFT εξάρτηση του ιονεΐ-Debye μηχανισμού (VFT1) αλλάζει σε άλλη VFT (VFT2) και τη θερμοκρασία (T_A) στην οποία η εξάρτηση VFT2 αλλάζει σε Arrhenius.

Η $f_{\max}(T)$ του ιονεί-Debye μηχανισμού σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της T_A χαρακτηρίζεται από μοναδική ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία κυμαίνεται από 48.2 ± 0.6 kJ/mol έως 36.5 ± 0.3 kJ/mol, για πόρους διαμέτρων 100 και 20 nm, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται αλλαγή στη θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} και για τον α -μηχανισμό (ακόμη και σε πόρους με διάμετρο 400 nm με μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης: 51.4 ± 0.7 kJ/mol).



Σχήμα 4.7. (α) Επίδραση του περιορισμού στη μέση διηλεκτρική ένταση του ιονεί-Debye μηχανισμού. Η γραμμή είναι βοηθητική για το μάτι. (β) Παράγοντας Kirkwood/Fröhlich συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τη θερμοκρασιακή περιοχή από 119 K έως 139 K. (γ) Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, T_A , T_B που αντιστοιχούν στην έναρξη της Arrhenius εξάρτησης (VFT2→Arrhenius, πορτοκαλί σύμβολα) και της δεύτερης VFT εξάρτησης (VFT1→VFT2, μπλε σύμβολα), αντίστοιχα. Οι γραμμές είναι βοηθητικές για το μάτι. (δ) Θερμοκρασίες στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί ιονεί-Debye (T_D , πράσινα σύμβολα) και α (T_g , κόκκινα σύμβολα), οι οποίες προέκυψαν για χρόνο χαλάρωσης $\tau = 100$ s. Οι γραμμές είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων (βλ. κείμενο).

Η επίδραση του περιορισμού στις διαφορετικές χαρακτηριστικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7γ,δ. Η θερμοκρασία υάλου της 1-προπανόλης υπό περιορισμό μπορεί να προκύψει από γραμμική εξαγωγή της θερμοκρασιακής εξάρτησης Arrhenius σε χρόνο χαλάρωσης 100 s. Το T_g μειώνεται με την αύξηση του περιορισμού (για μικρότερους πόρους) από 97 ± 2 K σε 90 ± 3 K για διαμέτρους των πόρων 400 και 20 nm, αντίστοιχα. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται για τη θερμοκρασία που "παγώνει" ο οιονεί-Debye μηχανισμός, T_D (ορίζεται επίσης για $\tau = 100$ s). Η εξάρτηση των T_g και T_D από τη διάμετρο των πόρων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.7δ. Και οι δύο θερμοκρασίες μπορούν να παραμετροποιηθούν ως $T_{g,D} = T_{g,D}^{bulk} - A/d^{1/2}$, (T σε K) με $A = (56 \pm 5)$ K·nm^{1/2} και $A = (28 \pm 3)$ K·nm^{1/2} για τους μηχανισμούς α και οιονεί-Debye, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, μελετάμε τη διηλεκτρική ένταση του οιονεί-Debye μηχανισμού, $T\Delta\epsilon_D$, υπό περιορισμό, καθώς αντικατοπτρίζει τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων μονάδων που σχηματίζουν υπερμοριακές δομές μέσω υδρογονικών δεσμών. Η θερμοκρασιακή της εξάρτηση απεικονίζεται αναλυτικά στο Σχήμα Π.18, μαζί με εκείνη του α -μηχανισμού. Γενικά, η διηλεκτρική ένταση του οιονεί-Debye μηχανισμού μειώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_B . Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, η μείωση της έντασης υποδηλώνει το σχηματισμό κυκλικών δομών, οι οποίες ευνοούνται περισσότερο ενεργειακά. Επομένως, η αλλαγή στη θερμοκρασιακή εξάρτηση του μηχανισμού Debye, από τη VFT1 στη VFT2 αντικατοπτρίζει επίσης το σχηματισμό κυκλικών δομών για $T > T_B$. Δεδομένου ότι η διπολική ροπή των κυκλικών δομών είναι μόνο ένα ποσοστό των αντίστοιχων γραμμικών δομών, η διηλεκτρική ένταση πιθανότατα αντικατοπτρίζει ένα μίγμα γραμμικών και κυκλικών δομών.

Η μέση διηλεκτρική ένταση του οιονεί-Debye μηχανισμού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζεται επίσης στο Σχήμα 4.7α, συναρτήσεως του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Είναι εμφανές ότι η μέση ένταση $\langle T\Delta\epsilon_D \rangle$ μειώνεται υπό περιορισμό. Η μείωση της έντασης συνάδει με τη ρήξη των υδρογονικών δεσμών, η οποία οδηγεί σε μείωση του μήκους των υπερμοριακών δομών, επιταχύνοντας τη δυναμική τους. Και τα δύο χαρακτηριστικά, η μειωμένη διηλεκτρική ένταση και η πιο γρήγορη δυναμική, υποδηλώνουν μικρότερη συνεργατικότητα υπό περιορισμό. Ποσοτική πληροφορία για τον τύπο και την ένταση των αλληλεπιδράσεων μπορεί να ληφθεί από την προσανατολιστική συνεισφορά στη διηλεκτρική διαπερατότητα, χρησιμοποιώντας το μοντέλο των Debye και Onsager.^{36,37} Οι Kirkwood και Fröhlich εισήγαγαν τον ομώνυμο παράγοντα, g_K , ο οποίος λαμβάνει υπ' όψιν τις προσανατολιστικές συσχετίσεις των αλληλεπιδρώντων διπόλων (όπως αναφέρθηκε ήδη στο κεφάλαιο 3), ως:

$$g_K = 1 + \frac{\langle \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{i < j} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j \rangle}{N_0 \mu_0^2} \quad (4.3)$$

Ο παράγοντας Kirkwood/Fröhlich, g_K , μπορεί να ληφθεί από τη σχέση

$$g_K = \frac{9\varepsilon_0 \cdot k_B T \cdot M}{\rho \cdot N_A \cdot \mu_0^2} \cdot \frac{(\varepsilon'_S - \varepsilon_\infty) \cdot (2\varepsilon'_S + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon'_S \cdot (\varepsilon_\infty + 2)^2} \quad (4.4)$$

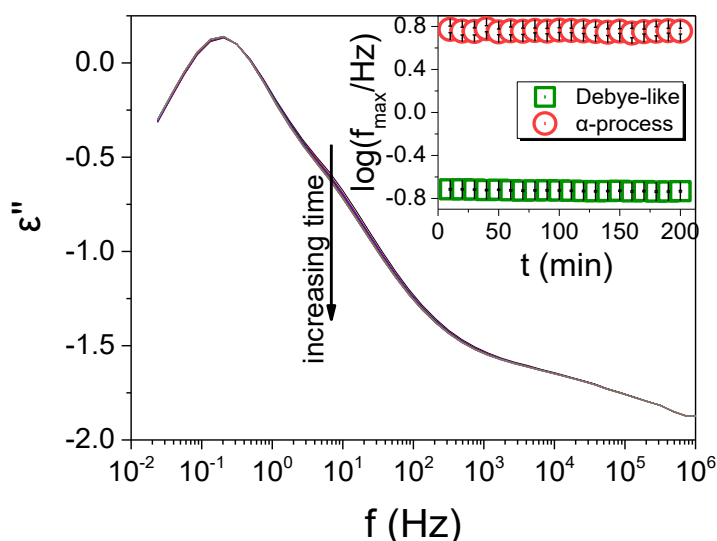
όπου ρ είναι η πυκνότητα μάζας ($0.8053 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),³⁸ M η μοριακή μάζα της 1-προπανόλης ($60.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), N_A ο αριθμός Avogadro, $\mu_0 = 1.7 \text{ D}$ η διπολική ροπή μη-αλληλεπιδρώντων διπόλων, $\varepsilon_\infty = n^2 = (1.3862)^2$ (n είναι ο δείκτης διάθλασης³⁸) και ε'_S είναι η στατική διηλεκτρική διαπερατότητα της καθαρής και υπό περιορισμό 1-προπανόλης. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του g_K παρουσιάζεται στο Σχήμα Π.19. Ο παράγοντας Kirkwood/Fröhlich είναι σημαντικά μεγαλύτερος της μονάδας για την καθαρή και υπό περιορισμό 1-προπανόλη, υποδηλώνοντας την τάση των γειτονικών υπερμοριακών δομών να προσανατολίζονται παράλληλα μεταξύ τους.

Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα της διηλεκτρικής έντασης των μηχανισμών (ιονεΐ) Debye και α (Σχήμα Π.18) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με την υπολογισμένη διπολική ροπή (Σχήμα 4.2) για την εκτίμηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων μονάδων που ευθύνονται για τη χαλάρωση του μηχανισμού Debye. Διακρίνονται δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση, θεωρείται ότι υπάρχουν τόσο συσχετισμένα όσο και μη-συσχετισμένα μόρια, με αντίστοιχα κλάσματα φ_D και φ_α , τα οποία βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Επομένως, $\Delta\varepsilon_D \sim \varphi_D \cdot \mu_{\parallel}^2$ όπου μ_{\parallel} είναι η διπολική ροπή μιας γραμμικής υπερμοριακής αλυσίδας, $\mu_{\parallel} = N_D \mu_0 \cdot \cos\theta$ είναι η προβολή του διανύσματος της διπολικής ροπής στον άξονα της αλυσίδας και $\mu_0 = 2.18 \text{ D}$ (από τη γραμμική προσαρμογή δεδομένων στο Σχήμα 4.2). Ομοίως, $\Delta\varepsilon_\alpha \sim \varphi_\alpha \cdot \mu_\alpha^2$ και ο λόγος των διηλεκτρικών εντάσεων είναι $\Delta\varepsilon_D/\Delta\varepsilon_\alpha = (\varphi_D/\varphi_\alpha) \cdot N_D^2 \cdot (\mu_0/\mu_\alpha)^2 \cdot \cos^2\theta$. Θεωρώντας επιπλέον ίσα κλάσματα των συσχετισμένων και μη-συσχετισμένων μορίων, την τυπική τιμή για τη μοριακή διπολική ροπή $\langle \mu_\alpha \rangle = 1.7 \text{ D}$ (μια μέση τιμή για τις διαφορετικές διαμορφώσεις στο Σχήμα 4.1), $\theta \sim 20^\circ$ και το λόγο $\Delta\varepsilon_D/\Delta\varepsilon_\alpha \sim 30$ (τιμή που ισχύει για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες – Σχήμα Π.18), εκτιμάται ότι περίπου 4-5 επαναλαμβανόμενες μονάδες 1-προπανόλης απαρτίζουν μια γραμμική αλυσίδα. Η δεύτερη περίπτωση θεωρεί πλήρως συσχετισμένα μόρια ($\varphi_D = 1$, $\varphi_\alpha = 0$) στις γραμμικές αλυσίδες. Στην προκειμένη περίπτωση, η προέλευση του α -μηχανισμού αποδίδεται αποκλειστικά στη χαλάρωση των διπόλων που είναι κάθετα στον άξονα της αλυσίδας (όπως στα πολυμερή τύπου Α). Υπό αυτή την υπόθεση, ο λόγος των εντάσεων είναι $\Delta\varepsilon_D/\Delta\varepsilon_\alpha = N_D \cdot (1/\tan\theta)^2$. Με βάση το μοντέλο αυτό, εκτιμάται ότι 4 μόρια 1-προπανόλης απαρτίζουν μια αλυσίδα. Οι εκτιμήσεις των δύο μοντέλων βρίσκονται στα χαμηλότερα όρια των προσομοιώσεων και των αποτελεσμάτων σκέδασης ακτίνων Χ.³⁹ Αυτές οι εκτιμήσεις για τον αριθμό των

επαναλαμβανόμενων μονάδων που ευθύνονται για τη χαλάρωση του μηχανισμού Debye πρέπει να εξεταστούν στο πλαίσιο των προαναφερθέντων υποθέσεων και των αποτελεσμάτων από προσομοιώσεις. Προηγούμενες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD) σε ορισμένες πρωτοταγείς μονοϋδρικές αλκοόλες – σε συμφωνία με το πείραμα – ταυτοποίησαν μικρές μεταβατικές αλυσίδες που αποτελούνται 2-3 επαναλαμβανόμενες μονάδες.⁴⁰ Επιπλέον, προσομοιώσεις έδειξαν ότι οι προσανατολιστικές συσχετίσεις των μοριακών διπολικών ροπών εκτείνονται πέρα από τις μεταβατικές αλυσίδες, σε σφαιρικές περιοχές που σχηματίζουν *μεταβατικά συμπλέγματα* (transient clusters).⁴⁰

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι γραμμικές υπερμοριακές διαμορφώσεις δεν αντιστοιχούν στην ελάχιστη ενέργεια καθώς είναι οι κυκλικές που είναι προτιμητέες. Οι γραμμικές διαμορφώσεις βρίσκονται πιθανώς σε μια μετασταθή κατάσταση και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής. Για τον έλεγχο αυτής της υπόθεσης, εκτελέστηκαν κινητικά πειράματα.

Η 1-προπανόλη σε πόρους αλουμίνας με διάμετρο 40 nm ψύχθηκε γρήγορα από τη θερμοκρασία δωματίου στους 113.15 K και καταγράφηκε η διηλεκτρική συνάρτηση συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 4.8). Εκτός από μια μικρή αλλαγή στη διηλεκτρική ένταση του α -μηχανισμού, οι

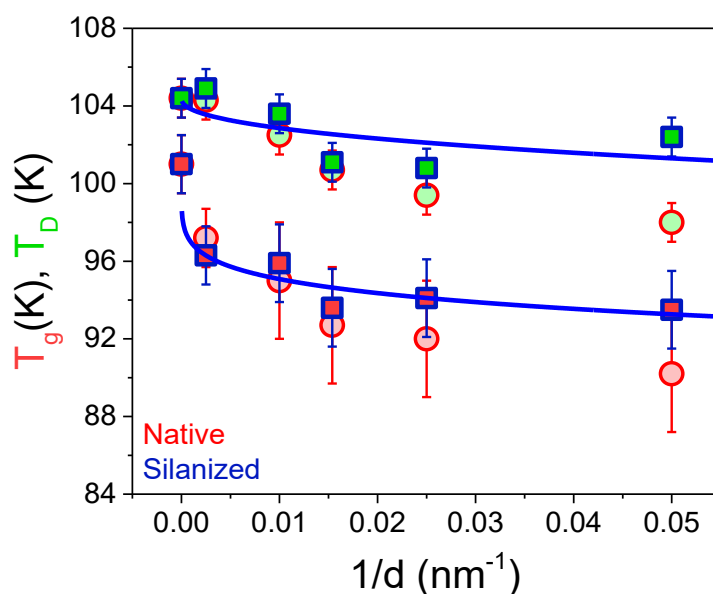


Σχήμα 4.8. Χρονική εξέλιξη των καμπυλών διηλεκτρικών απωλειών της 1-προπανόλης σε πόρους αλουμίνας με διάμετρο 40 nm. Οι μετρήσεις αναφέρονται στη θερμοκρασία 113.15 K, έπειτα από γρήγορη ψύξη (με $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) από τη θερμοκρασία δωματίου. Στο ένθετο παρουσιάζεται η εξέλιξη των χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης των μηχανισμών ιονεί-Debye και α .

χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης των δύο μηχανισμών (ιονεί-Debye και α) παρέμειναν πρακτικά αμετάβλητες για μεγάλο χρόνο παραμονής. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι οι μικρές γραμμικές διαμορφώσεις είναι μεν μετασταθείς, αλλά έχουν μεγάλο χρόνο ζωής.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης της εσωτερικής επιφάνειας των πόρων για διαφορετικές διαμέτρους, με χρήση της ουσίας trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane. Η τροποποίηση των πόρων τους καθιστά περισσότερο υδρόφобους. Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί ιονεί-Debye και α ως συνάρτηση του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.9. Όπως και στους μη τροποποιημένους (native) πόρους, και οι

δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μειώνονται (δηλ. οι μηχανισμοί γίνονται πιο γρήγοροι υπό περιορισμό), αλλά σε μικρότερο βαθμό στους τροποποιημένους (silanized) πόρους. Ωστόσο, η πιο γρήγορη δυναμική υποδηλώνει ότι η επίδραση περιορισμού (έναντι της επιφάνειας) κυριαρχεί και μειώνει το μήκος των υπερμοριακών διαμορφώσεων.



Σχήμα 4.9. Θερμοκρασίες στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί οιονεί-Debye (T_D , πράσινα σύμβολα) και α (T_g , κόκκινα σύμβολα) για μη τροποποιημένους (native, κύκλοι) και τροποποιημένους (silanized, τετράγωνα) πόρους αλουμίνας συναρτήσεως του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων.

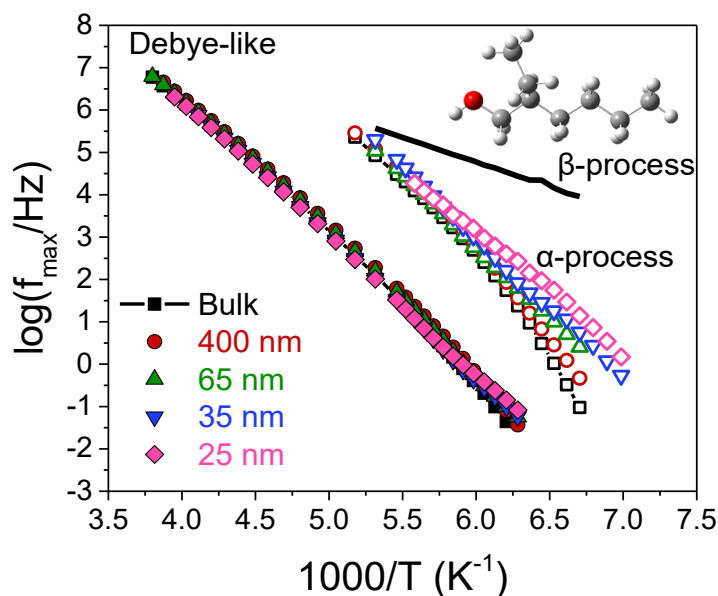
Συνοψίζοντας, η μελέτη της δυναμικής της 1-προπανόλης έδειξε ισχυρή επίδραση του περιορισμού και στους δύο μηχανισμούς, οιονεί-Debye και α , και οι θερμοκρασίες στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί μπορούν να παραμετροποιηθούν ως: $T_{g,D} = T_{g,D}^{bulk} - A/d^{1/2}$. Επιπλέον, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της χαρακτηριστικής θερμοκρασίας T_B , η οποία διαχωρίζει τις δύο VFT εξισώσεις της θερμοκρασιακής εξάρτησης των συχνοτήτων χαλάρωσης του οιονεί-Debye μηχανισμού. Τέλος, ο λόγος των διηλεκτρικών εντάσεων του οιονεί-Debye μηχανισμού προς του α -μηχανισμού και τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς DFT χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά για την εκτίμηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων μορίων που συμμετέχουν στη χαλάρωση του οιονεί-Debye μηχανισμού στην 1-προπανόλη. Βρέθηκε ότι μόλις 4-5 μόρια σχηματίζουν μια αλυσίδα, το μήκος της οποίας μειώνεται με τον περιορισμό.

4.3 2-αιθυλο-1-εξανόλη

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυναμική της 2-αιθυλο-1-εξανόλης (2E1H), στην οποία το υδροξύλιο βρίσκεται στην άκρη της αλυσίδας αλλά υπάρχει και μια ομάδα αιθυλενίου. Η ύπαρξη της ομάδας αιθυλενίου στη 2E1H διαταράσσει τους υδρογονικούς δεσμούς και μειώνει τη διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού Debye.^{10,13-17} Επιπλέον, ο "μηχανισμός Debye" στη 2E1H είναι εμφανώς οιονεί-Debye (Σχήμα Π.20) σε όλες τις θερμοκρασίες. Πρέπει να αναφερθεί ότι σε παλαιότερη μελέτη NMR⁴¹ συζητήθηκε η ύπαρξη ενός μηχανισμού ενδιάμεσης χρονικής κλίμακας που σχετίζεται με τον επαναπροσανατολισμό μεμονωμένων υδροξυλικών ομάδων καθώς συνδέονται και αποσυνδέονται από τις υπερμοριακές δομές. Ο ενδιάμεσος μηχανισμός, που παρατηρήθηκε επίσης σε μετρήσεις ρεολογίας,⁴² δε διακρίνεται εύκολα στις διηλεκτρικές μελέτες της 2E1H (βλ. για παράδειγμα στο Σχήμα Π.20). Υπό περιορισμό, τα αποτελέσματα της ΔΦ για τη 2E1H έχουν ορισμένες ομοιότητες με την 1-προπανόλη (Σχήμα 4.10). Η διηλεκτρική ένταση του οιονεί-Debye μηχανισμού μειώνεται περισσότερο υπό περιορισμό, ενώ οι χαρακτηριστικές συχνότητες του α-μηχανισμού αλλάζουν πιο έντονα, καθώς μειώνεται το μέγεθος των πόρων. Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών συχνοτήτων (f_{\max}) των διαφορετικών μηχανισμών και των παραγώγων τους ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας για τις διαφορετικές διαμέτρους των πόρων απεικονίζονται στο Σχήμα 4.11. Ο οιονεί-Debye μηχανισμός τόσο στην καθαρή όσο και στην υπό περιορισμό 2E1H εμφανίζει δύο VFT εξαρτήσεις. Η θερμοκρασία (T_B) στην οποία η πρώτη VFT εξάρτηση αλλάζει σε δεύτερη VFT μειώνεται υπό περιορισμό κατά ~ 20 K σε σχέση με την καθαρή 2E1H, ανεξάρτητα από το μέγεθος των πόρων (Σχήμα 4.12β). Στη 2E1H υπό περιορισμό σε πόρους με διαμέτρους μικρότερες των 400 nm, η θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} του οιονεί-Debye μηχανισμού αλλάζει από τη δεύτερη VFT σε Arrhenius κάτω από τη θερμοκρασία T_A (σε πόρους με διάμετρο 400 nm η αλλαγή αυτή δεν είναι τόσο εμφανής – άδαιο σύμβολο στο Σχήμα 4.12β). Η ενέργεια ενεργοποίησης του οιονεί-Debye μηχανισμού στην περιοχή όπου οι f_{\max} εμφανίζουν γραμμική εξάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας μειώνεται από 62.4 ± 0.2 kJ/mol σε 58 ± 2 kJ/mol για 65 και 25 nm, αντίστοιχα.

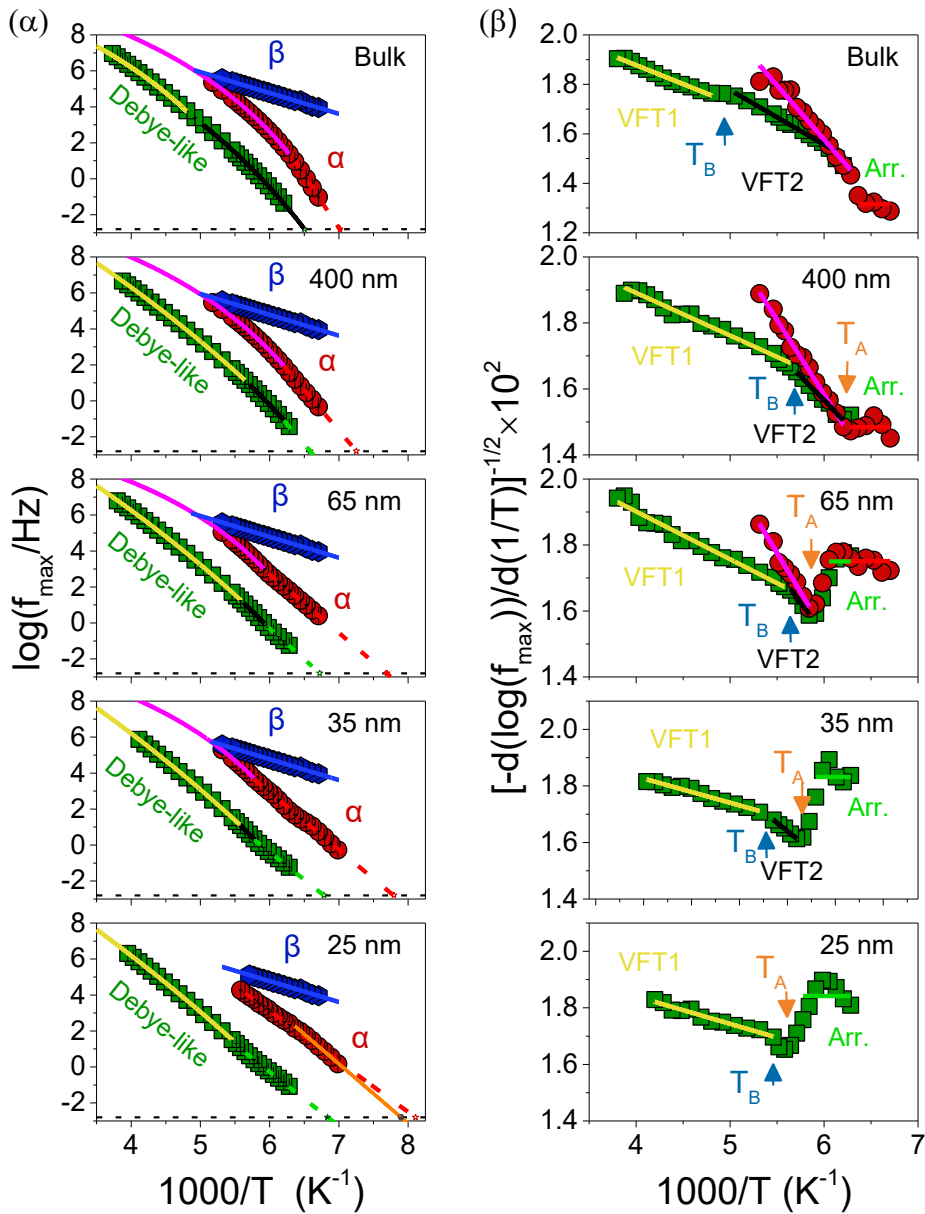
Η επίδραση του περιορισμού στη θερμοκρασία υάλου, T_g , και στη θερμοκρασία που "παγώνει" ο οιονεί-Debye μηχανισμός απεικονίζονται στο Σχήμα 4.12γ, το οποίο περιλαμβάνει αντίστοιχες τιμές από τη βιβλιογραφία για πόρους διαμέτρου 10 nm.²⁸ Τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τους μικρότερους πόρους βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα δεδομένα της παρούσας έρευνας, τα οποία καλύπτουν μεγαλύτερο εύρος διαμέτρων. Και οι δύο θερμοκρασίες μειώνονται με την αύξηση του βαθμού του περιορισμού και μπορούν να παραμετροποιηθούν ως $T_{g,D} = T_{g,D}^{bulk} - A/d^{1/2}$, (T σε K) με $A = (86 \pm 3)$ K·nm^{1/2} και $A = (42$

± 2) $\text{K} \cdot \text{nm}^{1/2}$ για τους μηχανισμούς α και οιονεί-Debye, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία υάλου, T_g , επηρεάζεται ισχυρά από τον περιορισμό και μειώνεται κατά ~ 25 K σε πόρους με διάμετρο 10 nm (ή ~ 19 K για 25 nm) σε σχέση με τη 2E1H απουσία περιορισμού. Η αντίστοιχη μείωση της T_D είναι μικρότερη (~ 10 K).

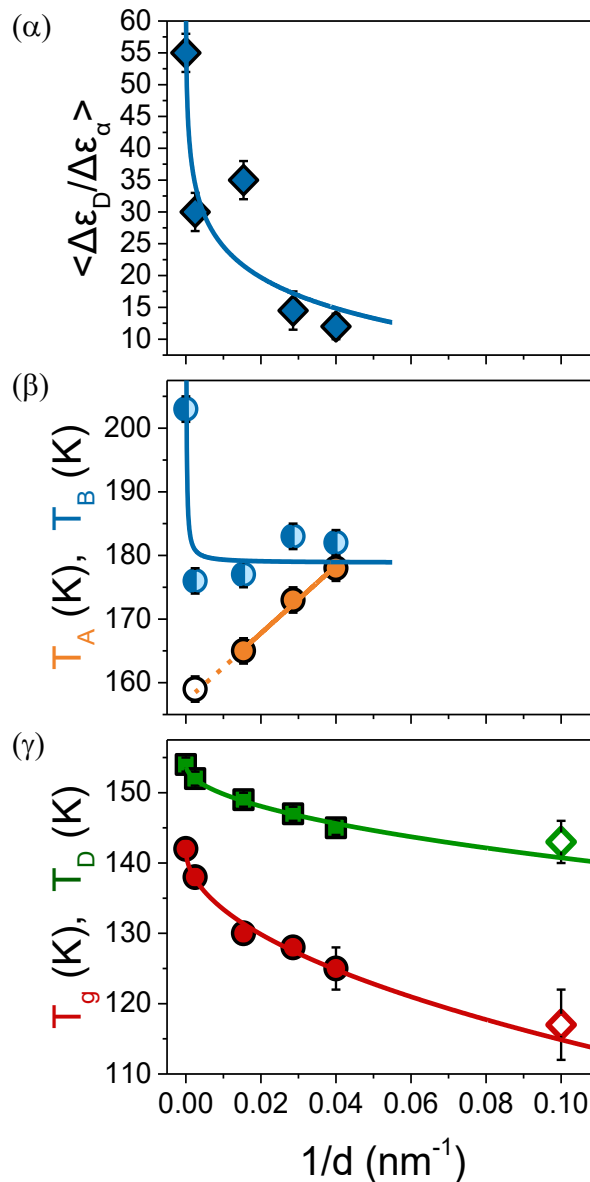


Σχήμα 4.10. Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης της καθαρής (μαύρα τετράγωνα) και υπό περιορισμό 2-αιθυλο-1-εξανόλης σε πόρους με διαμέτρους 400 (κόκκινοι κύκλοι), 65 (πράσινα πάνω τρίγωνα), 35 (μπλε κάτω τρίγωνα) και 25 nm (ροζ ρόμβοι). Τα γεμάτα και άδεια σύμβολα υποδεικνύουν τους μηχανισμούς οιονεί-Debye και α , αντίστοιχα. Η μαύρη γραμμή υποδηλώνει το β -μηχανισμό.

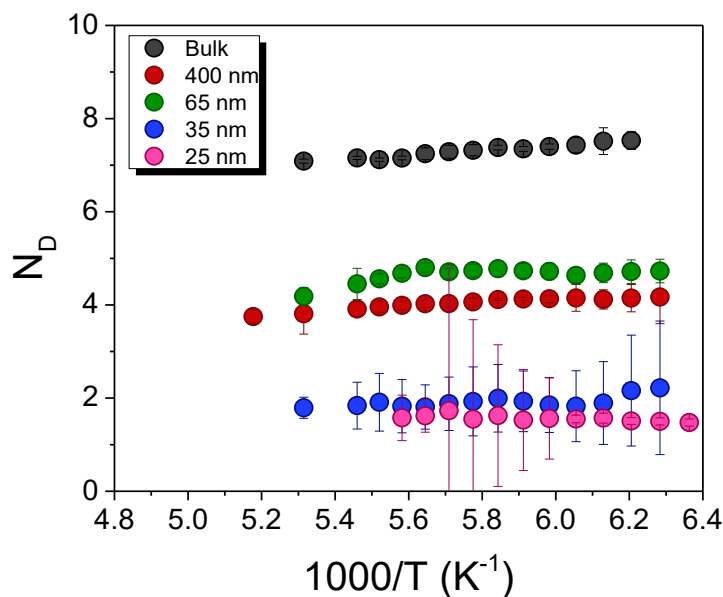
Στις καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 2E1H, οι μηχανισμοί οιονεί-Debye και α διαχωρίζονται καλά, γεγονός που διευκολύνει τη μελέτη της επίδρασης του περιορισμού στο λόγο των διηλεκτρικών εντάσεων τους (Σχήμα 4.12α). Με αύξηση του περιορισμού παρατηρείται απότομη πτώση του λόγου των εντάσεων και κατά συνέπεια του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν στη δημιουργία υπερδομών. Χρησιμοποιώντας το δεύτερο μοντέλο (των πλήρως συσχετισμένων μορίων), το λόγο των διηλεκτρικών εντάσεων (Σχήμα Π.21) και τα αποτελέσματα από το Σχήμα 4.12, εκτιμήθηκε ο αριθμός των μορίων που σχηματίζουν υπερμοριακές αλυσίδες μέσω υδρογονικών δεσμών, ο οποίος παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.13 συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, για διαφορετικές διαμέτρους των πόρων. Ο περιορισμός επηρεάζει ισχυρά τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων μονάδων, ο οποίος μειώνεται από ~ 7 στην καθαρή 2E1H σε ~ 2 για πόρους διαμέτρου 25 nm.



Σχήμα 4.11. (α) Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης της καθαρής και υπό περιορισμό 2-αιθυλο-1-εξανόλης σε πόρους αλουμίνας με διαμέτρους από 400 έως 25 nm. Οι μηχανισμοί οιονεί-Debye, α και β απεικονίζονται με τα πράσινα, κόκκινα και μπλε σύμβολα, αντίστοιχα. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των f_{\max} για τον οιονεί-Debye μηχανισμό περιγράφεται από δύο εξισώσεις VFT, οι οποίες υποδεικνύονται από τις κίτρινες και μαύρες γραμμές. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του βαθμού του περιορισμού, οι f_{\max} αποκλίνουν από τη VFT και ακολουθούν Arrhenius εξάρτηση (διακεκομμένες πράσινες γραμμές). Οι f_{\max} για τον α -μηχανισμό ακολουθούν VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση (συνεχείς ροζ γραμμές), η οποία αλλάζει σε Arrhenius εξάρτηση (διακεκομμένες κόκκινες γραμμές). Οι οριζόντιες διακεκομμένες μαύρες γραμμές αντιστοιχούν σε χρόνο χαλάρωσης 100 s. Η πορτοκαλί γραμμή στους πόρους με διάμετρο 25 nm είναι αποτέλεσμα γραμμικής προσαρμογής των δεδομένων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. (β) Αντίστοιχες παράγωγοι των f_{\max} ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας για την καθρή και υπό περιορισμό 2-αιθυλο-1-εξανόλη. Τα μπλε και πορτοκαλί βέλη υποδεικνύουν, αντίστοιχα, τη θερμοκρασία (T_B) στην οποία η VFT εξάρτηση του οιονεί-Debye μηχανισμού (VFT1) αλλάζει σε άλλη VFT (VFT2) και τη θερμοκρασία (T_A) στην οποία η εξάρτηση VFT2 αλλάζει σε Arrhenius.



Σχήμα 4.12. (α) Επίδραση του περιορισμού στο μέσο λόγω της διηλεκτρικής έντασης του οιονεί-Debye μηχανισμού προς εκείνη του α -μηχανισμού. Η γραμμή είναι βοηθητική για το μάτι. (β) Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, T_A , T_B που αντιστοιχούν στην έναρξη της Arrhenius εξάρτησης (VFT2→Arrhenius, πορτοκαλί σύμβολα) και της δεύτερης VFT εξάρτησης (VFT1→VFT2, μπλε σύμβολα), αντίστοιχα. Οι γραμμές είναι βοηθητικές. (γ) Θερμοκρασίες στις οποίες "παγώνουν" ($\tau = 100$ s) οι μηχανισμοί οιονεί-Debye (T_D , πράσινα σύμβολα) και α (T_g , κόκκινα σύμβολα) συναρτήσεως του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Οι θερμοκρασίες T_D και T_g για τους πόρους με διάμετρο 10 nm (ρόμβοι) προέρχονται από τη βιβλιογραφία.²⁸ Οι γραμμές είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων (βλ. κείμενο).



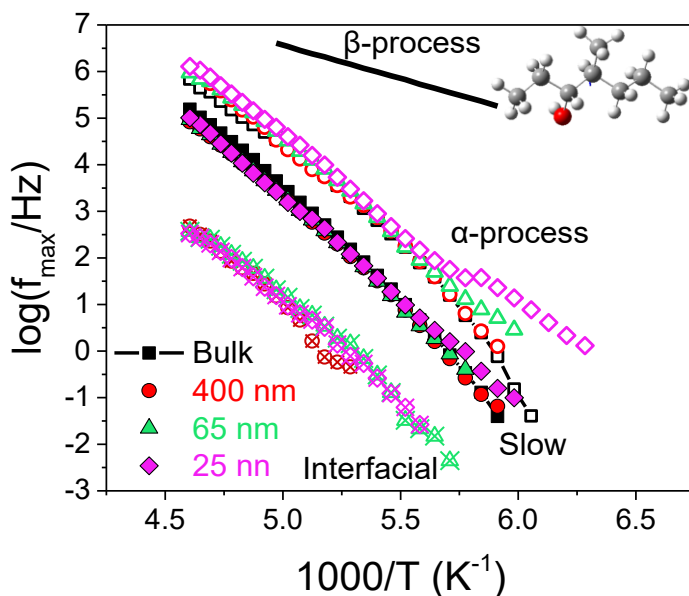
Σχήμα 4.13. Αριθμός των μορίων που σχηματίζουν γραμμικές υπερμοριακές αλυσίδες μέσω υδρογονικών δεσμών, N_D , συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για την καθαρή (γκρι) και υπό περιορισμό 2-αιθυλο-1-εξανόλη σε πόρους με διαμέτρους 400 (κόκκινο), 65 (πράσινο), 35 (μπλε) και 25 nm (ροζ).

4.4 4-μεθυλο-3-επτανόλη

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση του περιορισμού στη δυναμική της 4-μεθυλο-3-επτανόλης (4M3H), η οποία διαφέρει από τις προηγούμενες αλκοόλες ως προς την αρχιτεκτονική, καθώς το υδροξύλιο βρίσκεται μακριά από τα άκρα της αλκυλικής αλυσίδας και σχηματίζονται κυκλικές υπερμοριακές διαμορφώσεις. Η διηλεκτρική απόκριση της καθαρής 4M3H κυριαρχείται από τρεις μηχανισμούς χαλάρωσης: τον πιο γρήγορο β -μηχανισμό, τον α -μηχανισμό που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου και έναν πιο αργό. Μελέτες σε ατμοσφαιρική^{14,17,18,20,21} και σε αυξημένες πιέσεις²⁴ – αλλά όχι υπό περιορισμό – ανέφεραν τον τελευταίο μηχανισμό ως Debye ($m = mn = 1$). Στην παρούσα μελέτη ήταν αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν οι παράμετροι σχήματος $m = 1$ και $mn = 0.38$ (Σχήμα Π.22α). Με τη συγκεκριμένη επιλογή ελαχιστοποιούνται καλύτερα οι αποκλίσεις συγκριτικά με τον πραγματικό μηχανισμό Debye (Σχήμα Π.22β,γ). Για το λόγο αυτό, ο πιο αργός μηχανισμός αναφέρεται στη παρούσα μελέτη ως "αργός" ("slow", ο οποίος "παγώνει" στη θερμοκρασία T_S).

Υπό περιορισμό, παρατηρείται ένας ακόμη πιο αργός μηχανισμός, όπως έχει ήδη συζητηθεί στη βιβλιογραφία.²⁸ Οι χαρακτηριστικές συχνότητες για την καθαρή και υπό περιορισμό 4M3H απεικονίζονται στο Σχήμα 4.14 για τον αργό μηχανισμό, τους μηχανισμούς α και β και το διεπιφανειακό μηχανισμό. Όλοι οι μηχανισμοί επιταχύνονται εμφανώς υπό

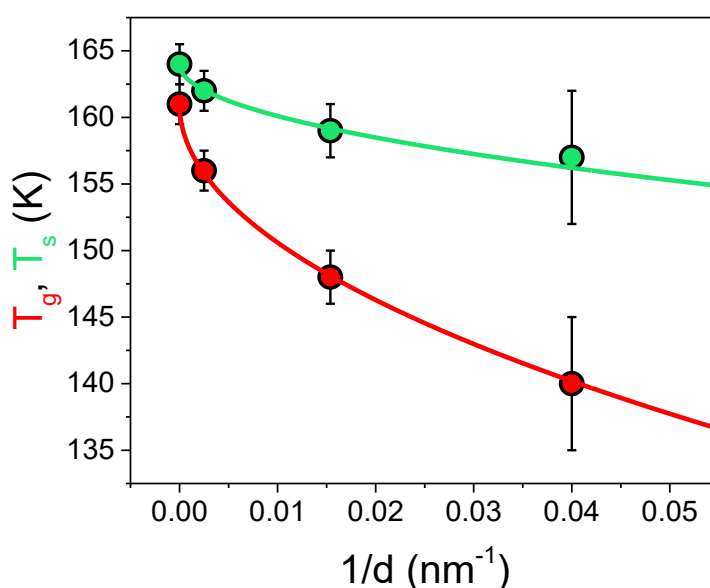
περιορισμό, ωστόσο ο α -μηχανισμός επηρεάζεται πιο ισχυρά. Οι θερμοκρασίες που "παγώνουν" ο α και ο "αργός" μηχανισμός απεικονίζονται στο Σχήμα 4.15 και περιγράφονται από την εξίσωση $T_{g,s} = T_{g,s}^{bulk} - A/d^{1/2}$, (T σε K), με $A = (104 \pm 1) \text{ K}\cdot\text{nm}^{1/2}$ και $A = (39 \pm 2) \text{ K}\cdot\text{nm}^{1/2}$ για τους μηχανισμούς α και αργό, αντίστοιχα. Γενικά, τα αποτελέσματα είναι παρόμοια μεταξύ των διαφορετικών αλκοολών, αλλά η επίδραση του περιορισμού είναι πιο έντονη στη 4M3H συγκριτικά με τη 2E1H και την 1-προπανόλη (η θερμοκρασία υάλου, T_g , μειώνεται κατά $\sim 23 \text{ K}$, και η T_s κατά $\sim 9 \text{ K}$ σε πόρους διαμέτρου 25 nm για τη 4M3H).



Σχήμα 4.14. Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης της καθαρής (μαύρα τετράγωνα) και υπό περιορισμό 4-μεθυλο-3-επτανόλης σε πόρους με διαμέτρους 400 (κόκκινοι κύκλοι), 65 (πράσινα πάνω τρίγωνα), και 25 nm (ροζ ρόμβοι) συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Τα γεμάτα και άδεια σύμβολα υποδεικνύουν τον αργό και τον α μηχανισμό, αντίστοιχα. Τα σύμβολα με \times αντιστοιχούν στο διεπιφανειακό μηχανισμό. Η μαύρη γραμμή υποδηλώνει το β -μηχανισμό.

Πέραν της διηλεκτρικής μελέτης, εκτελέστηκαν μετρήσεις $\Delta\Theta\Sigma$ για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των καθαρών και υπό περιορισμό 2E1H και 4M3H (για την 1-προπανόλη οι μετρήσεις $\Delta\Theta\Sigma$ δεν ήταν εφικτές, επειδή η θερμοκρασία υάλου, T_g , είναι σε χαμηλές θερμοκρασίες, στο όριο μετρήσεων της πειραματικής τεχνικής). Χρησιμοποιήθηκαν δισκία αλουμίνας με πόρους διαμέτρου 100 nm, τα οποία, σύμφωνα με τα Σχήματα 4.12 και 4.15, επέτρεψαν τη μελέτη της θερμοκρασίας υάλου εντός των θερμοκρασιακών ορίων της $\Delta\Theta\Sigma$. Οι αντίστοιχες καμπύλες (Σχήμα Π.23) δείχνουν μείωση της θερμοκρασίας υάλου, T_g , υπό περιορισμό, η οποία συμφωνεί με τα αποτελέσματα της $\Delta\Phi$. Επιπλέον, παρατηρείται ένα δεύτερο "σκαλοπάτι" σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες στο εύρος $T_B < T < T_A$, το οποίο μπορεί να σχετίζεται με το "πάγωμα" των μορίων κοντά στα τοιχώματα των πόρων.

Γενικά, τα αντίστοιχα Σχήματα 4.7, 4.12 και 4.15 για την 1-προπανόλη, τη 2-αιθυλο-1-εξανόλη και την 4-μεθυλο-3-επτανόλη αποκαλύπτουν ότι οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί α και οιονεί-Debye μειώνονται ακολουθώντας εξάρτηση $d^{-1/2}$. Ωστόσο, ο βαθμός στον οποίο ο περιορισμός επηρεάζει τη δυναμική είναι σαφώς διαφορετικός για τις διαφορετικές αλκοόλες. Η μεγαλύτερη επίδραση του περιορισμού παρατηρείται για την 4-μεθυλο-3-επτανόλη, όπου κυριαρχούν οι κυκλικές δομές. Η μείωση των θερμοκρασιών στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί χαλάρωσης υπό περιορισμό έχει αντίκτυπο σε εφαρμογές όπου προτιμάται η υγρή φάση (π.χ. στη βιολογία, κατά τη διαδικασία της κρυοσυντήρησης βιολογικών υλικών).



Σχήμα 4.15. Θερμοκρασίες στις οποίες (για $\tau = 100$ s) "παγώνουν" ο "αργός" (slow) μηχανισμός (T_s , πράσινα σύμβολα) και ο α -μηχανισμός (T_g , κόκκινα σύμβολα) συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων.

Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό, ανεξάρτητα από την υπό μελέτη αλκοόλη, είναι το γεγονός ότι η δυναμική είναι ευαίσθητη ακόμη και υπό ασθενή περιορισμό (π.χ. σε πόρους διαμέτρου 400 και 100 nm), σε αντίθεση με τα υγρά που σχηματίζουν υάλους, όπου τέτοια φαινόμενα εμφανίζονται σε μικρότερους πόρους. Προφανώς, στις αλκοόλες όπως και σε άλλα συστήματα υδρογονικών δεσμών, ακόμη και ο ασθενής περιορισμός μπορεί να επηρεάσει τη δυναμική των υπερμοριακών δομών. Ένα πολύ γνωστό παράδειγμα αποτελεί το νερό υπό περιορισμό στους ίδιους πόρους με διαμέτρους 400 και 200 nm. Τόσο η κρυστάλλωση όσο και η δυναμική επηρεάζονται ακόμη και σε πόρους με μεγέθη περίπου 1000 φορές τις μοριακές διαστάσεις. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τον ανταγωνισμό μεταξύ του δικτύου υδρογονικών

δεσμών απουσία περιορισμού και των φαινομένων του περιορισμού και της καμπυλότητας των πόρων.

4.5 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο μελετήθηκε η δυναμική τριών μονοϋδρικών αλκοολών (1-προπανόλης, 2-αιθυλο-1-εξανόλης, 4-μεθυλο-3-επτανόλης), οι οποίες διαφέρουν στη χημική δομή και, κατά συνέπεια, στη διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού "Debye". Το ερώτημα το οποίο απαντήσαμε είναι το πώς ο περιορισμός επηρεάζει τις υπερμοριακές διαμορφώσεις που σχηματίζουν οι υδρογονικοί δεσμοί. Εξήχθησαν οι χρονικές κλίμακες των διαφορετικών μηχανισμών (β , α και Debye) και ανιχνεύτηκαν μικρές αλλαγές στη θερμοκρασιακή τους εξάρτηση για διαφορετικά μεγέθη των πόρων. Οι υπολογισμοί DFT για την καθαρή 1-προπανόλη έδειξαν την ύπαρξη τόσο γραμμικών όσο και κυκλικών υπερμοριακών δομών που αποτελούνται από έως 5 επαναλαμβανόμενες μονάδες. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων έδειξαν ότι οι κυκλικές δομές με μικρή διπολική ροπή (~ 2 D) είναι ενεργειακά προτιμητέες έναντι των γραμμικών δομών. Από την άλλη πλευρά, κινητικά πειράματα έδειξαν ότι οι μετασταθείς γραμμικές δομές (με διπολική ροπή 2.18 D ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα) έχουν μεγάλο χρόνο ζωής. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία έδειξε ότι όλοι οι μηχανισμοί χαλάρωσης επιταχύνονται υπό περιορισμό, ανεξάρτητα από τη μοριακή αρχιτεκτονική. Επίσης, υπό περιορισμό, ο μηχανισμός Debye στην 1-προπανόλη γίνεται οιονεί-Debye όπως και στις άλλες αλκοόλες. Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί οιονεί-Debye και α ακολουθούν την εξάρτηση από τη διάμετρο των πόρων (d): $T_{D,g} = T_{D,g}^{bulk} - A/d^{1/2}$ και μειώνονται, αντίστοιχα, κατά 6.5 K και 13 K για την 1-προπανόλη, κατά 9.5 K και 19 K για τη 2-αιθυλο-1-εξανόλη και κατά 9 K και 23 K για την 4-μεθυλο-3-επτανόλη σε πόρους διαμέτρου 25 nm. Επιπλέον, ο πιο αργός μηχανισμός στην καθαρή 2-αιθυλο-1-εξανόλη και στην καθαρή 4-μεθυλο-3-επτανόλη, όπου κυριαρχούν οι κυκλικές δομές, είναι οιονεί-Debye. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επίδραση του περιορισμού είναι ισχυρότερη στις τελευταίες δομές. Τέλος, η δυναμική είναι πιο γρήγορη ακόμη και για τους τροποποιημένους (υδρόφοβους) πόρους υποδηλώνοντας ότι οφείλεται κυρίως στα φαινόμενα περιορισμού. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σημαντικά για εφαρμογές όπου προτιμάται η υγρή φάση, π.χ. στη βιολογία, κατά τη διαδικασία της κρυστοποίησης βιολογικών υλικών.

4.6 Αναφορές

1. Böhmer, R., Gainaru, C. & Richert, R. Structure and dynamics of monohydroxy alcohols-Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye. *Phys. Rep.* **545**, 125–195 (2014).
2. Johari, G. P. & Goldstein, M. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules. *J. Chem. Phys.* **53**, 2372–2388 (1970).
3. P. Debye. Polar Molecules (Chemical Catalog Company, New York, 1929). *J. Soc. Chem. Ind.* **48**, 1036–1037 (1929).
4. Hassion, F. X. & Cole, R. H. Dielectric Relaxation Processes in Ethanol. *Nature* **172**, 212–213 (1953).
5. Hassion, F. X. & Cole, R. H. Dielectric Properties of Liquid Ethanol and 2-Propanol. *J. Chem. Phys.* **23**, 1756–1761 (1955).
6. Böhmer, T., Gabriel, J. P., Richter, T., Pabst, F. & Blochowicz, T. Influence of Molecular Architecture on the Dynamics of H-Bonded Supramolecular Structures in Phenyl-Propanols. *J. Phys. Chem. B* **123**, 10959–10966 (2019).
7. Hansen, C., Stickel, F., Berger, T., Richert, R. & Fischer, E. W. Dynamics of glass-forming liquids. III. Comparing the dielectric α - and β -relaxation of 1-propanol and o-terphenyl. *J. Chem. Phys.* **107**, 1086–1093 (1997).
8. Gabriel, J., Pabst, F. & Blochowicz, T. Debye Process and β -Relaxation in 1-Propanol Probed by Dielectric Spectroscopy and Depolarized Dynamic Light Scattering. *J. Phys. Chem. B* **121**, 8847–8853 (2017).
9. Weigl, P., Koestel, D., Pabst, F., Gabriel, J. P., Walther, T. & Blochowicz, T. Local dielectric response in 1-propanol: α -relaxation versus relaxation of mesoscale structures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 24778–24786 (2019).
10. Ngai, K. L., Pawlus, S. & Paluch, M. Explanation of the difference in temperature and pressure dependences of the Debye relaxation and the structural α -relaxation near T_g of monohydroxy alcohols. *Chem. Phys.* **530**, 110617 (2020).
11. Sillrén, P., Matic, A., Karlsson, M., Koza, M., Maccarini, M., Fouquet, P., Götz, M., Bauer, Th., Gulich, R., Lunkenheimer, P., Loidl, A., Mattsson, J., Gainaru, C., Vynokur, E., Schildmann, S., Bauer, S. & Böhmer, R. Liquid 1-propanol studied by neutron scattering, near-infrared, and dielectric spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **140**, 124501 (2014).

12. Pabst, F., Gabriel, J. P., Böhmer, T., Weigl, P., Helbling, A., Richter, T., Zourchang, P., Walther, T. & Blochowicz, T. Generic Structural Relaxation in Supercooled Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 3685–3690 (2021).
13. Wikarek, M., Pawlus, S., Tripathy, S. N., Szulc, A. & Paluch, M. How Different Molecular Architectures Influence the Dynamics of H-Bonded Structures in Glass-Forming Monohydroxy Alcohols. *J. Phys. Chem. B* **120**, 5744–5752 (2016).
14. Bauer, S., Wittkamp, H., Schildmann, S., Frey, M., Hiller, W., Hecksher, T., Olsen, N. B., Gainaru, C. & Böhmer, R. Broadband dynamics in neat 4-methyl-3-heptanol and in mixtures with 2-ethyl-1-hexanol. *J. Chem. Phys.* **139**, 134503 (2013).
15. Schildmann, S., Reiser, A., Gainaru, R., Gainaru, C. & Böhmer, R. Nuclear magnetic resonance and dielectric noise study of spectral densities and correlation functions in the glass forming monoalcohol 2-ethyl-1-hexanol. *J. Chem. Phys.* **135**, 174511 (2011).
16. Gainaru, C., Kastner, S., Mayr, F., Lunkenheimer, P., Schildmann, S., Weber, H. J., Hiller, W., Loidl & Böhmer, R. Hydrogen-Bond Equilibria and Lifetimes in a Monohydroxy Alcohol. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 118304 (2011).
17. Bierwirth, S. P., Büning, T., Gainaru, C., Sternemann, C., Tolan, M. & Böhmer, R. Supramolecular x-ray signature of susceptibility amplification in hydrogen-bonded liquids. *Phys. Rev. E* **90**, 52807 (2014).
18. Bauer, S., Burlafinger, K., Gainaru, C., Lunkenheimer, P., Hiller, W., Loidl, A. & Böhmer, R. Debye relaxation and 250 K anomaly in glass forming monohydroxy alcohols. *J. Chem. Phys.* **138**, 094505 (2013).
19. Singh, L. P. & Richert, R. Watching Hydrogen-Bonded Structures in an Alcohol Convert from Rings to Chains. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 167802 (2012).
20. Singh, L. P., Alba-Simionesco, C. & Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. XVII. Dielectric relaxation and intermolecular association in a series of isomeric octyl alcohols. *J. Chem. Phys.* **139**, 144503 (2013).
21. Gainaru, C., Figuli, R., Hecksher, T., Jakobsen, B., Dyre, J. C., Wilhelm, M. & Böhmer, R. Shear-Modulus Investigations of Monohydroxy Alcohols: Evidence for a Short-Chain-Polymer Rheological Response. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 098301 (2014).
22. Fragiadakis, D., Roland, C. M. & Casalini, R. Insights on the origin of the Debye process in monoalcohols from dielectric spectroscopy under extreme pressure conditions. *J. Chem. Phys.* **132**, 144505 (2010).
23. Reiser, A., Kasper, G., Gainaru, C. & Böhmer, R. Communications: High-pressure dielectric scaling study of a monohydroxy alcohol. *J. Chem. Phys.* **132**, 181101 (2010).

24. Pawlus, S., Wikarek, M., Gainaru, C., Paluch, M. & Böhmer, R. How do high pressures change the Debye process of 4-methyl-3-heptanol? *J. Chem. Phys.* **139**, 064501 (2013).
25. Jansson, H. & Swenson, J. The slow dielectric Debye relaxation of monoalcohols in confined geometries. *J. Chem. Phys.* **134**, 104504 (2011).
26. Gainaru, C., Schildmann, S. & Böhmer, R. Surface and confinement effects on the dielectric relaxation of a monohydroxy alcohol. *J. Chem. Phys.* **135**, 174510 (2011).
27. Kipnusu, W. K., Elsayed, M., Kossack, W., Pawlus, S., Adrjanowicz, K., Tress, M., Mapesa, E. U., Krause-Rehberg, R., Kaminski, K. & Kremer, F. Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-hexanol in Nanopores. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3708–3712 (2015).
28. Talik, A., Tarnacka, M., Geppert-Rybczyńska, M., Hachuła, B., Bernat, R., Chrzanowska, A., Kaminski, K. & Paluch, M. Are hydrogen supramolecular structures being suppressed upon nanoscale confinement? The case of monohydroxy alcohols. *J. Colloid Interface Sci.* **576**, 217–229 (2020).
29. Golub, P., Doroshenko, I. & Pogorelov, V. Quantum-chemical modeling of energy parameters and vibrational spectra of chain and cyclic clusters of monohydric alcohols. *Phys. Lett. A* **378**, 1937–1944 (2014).
30. Vrhovšek, A., Gereben, O., Jamnik, A. & Pusztai, L. Hydrogen Bonding and Molecular Aggregates in Liquid Methanol, Ethanol, and 1-Propanol. *J. Phys. Chem. B* **115**, 13473–13488 (2011).
31. Gadre, S. R., Yeole, S. D. & Sahu, N. Quantum Chemical Investigations on Molecular Clusters. *Chem. Rev.* **114**, 12132–12173 (2014).
32. Umer, M. & Leonhard, K. Ab Initio Calculations of Thermochemical Properties of Methanol Clusters. *J. Phys. Chem. A* **117**, 1569–1582 (2013).
33. Boyd, S. L. & Boyd, R. J. A Density Functional Study of Methanol Clusters. *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 54–61 (2007).
34. Hagemester, F. C., Gruenloh, C. J. & Zwier, T. S. Density Functional Theory Calculations of the Structures, Binding Energies, and Infrared Spectra of Methanol Clusters. *J. Phys. Chem. A* **102**, 82–94 (1998).
35. Stickel, F., Fischer, E. W. & Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data. *J. Chem. Phys.* **104**, 2043–2055 (1996).
36. Kremer, F. & Schönhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. (Springer, 2002).
37. Floudas, G., Paluch, M., Grzybowski, A. & Ngai, K. L. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems. Effects of Pressure*. (Springer, 2011).

38. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1031>.
39. Požar, M., Bolle, J., Sternemann, C. & Perera, A. On the X-ray Scattering Pre-peak of Linear Mono-ols and the Related Microstructure from Computer Simulations. *J. Phys. Chem. B* **124**, 8358–8371 (2020).
40. Wieth, P. & Vogel, M. Dynamical and structural properties of monohydroxy alcohols exhibiting a Debye process. *J. Chem. Phys.* **140**, 144507 (2014).
41. Gainaru, C., Meier, R., Schildmann, S., Lederle, C., Hiller, W., Rössler, E. A. & Böhmer, R. Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 258303 (2010).
42. Arrese-Igor, S., Alegría, A. & Colmenero, J. Multimodal character of shear viscosity response in hydrogen bonded liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 27758–27765 (2018).
43. Ananiadou, A., Papamokos, G., Steinhart, M. & Floudas, G. Effect of confinement on the dynamics of 1-propanol and other monohydroxy alcohols. *J. Chem. Phys.* **155**, 184504 (2021).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. Δυναμική του άμορφου νερού σε πόρους MOFs

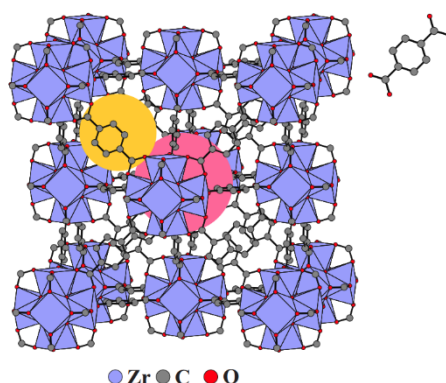
5.1 Εισαγωγή

Στο εισαγωγικό κεφάλαιο αναφερθήκαμε στις ιδιαίτερες ιδιότητες του νερού. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 0 °C, το νερό μπορεί να βρίσκεται είτε σε κρυσταλλική φάση είτε σε υαλώδη κατάσταση, υπό ορισμένες συνθήκες. Όσον αφορά την υαλώδη κατάσταση, έχουν αναφερθεί τουλάχιστον δύο διαφορετικές φάσεις: το υψηλής πυκνότητας άμορφο νερό (HDA) και το χαμηλής πυκνότητας άμορφο νερό (LDA). Οι δύο υαλώδεις καταστάσεις εμφανίζουν δύο θερμοκρασίες υάλου, όπου το νερό μεταβαίνει στις αντίστοιχες υγρές φάσεις, υψηλής και χαμηλής πυκνότητας (HDL και LDL, αντίστοιχα, σε θερμοκρασίες -157 °C και -137 °C).¹ Το κρίσιμο σημείο της μετάβασης μεταξύ των υγρών φάσεων (LLCP) είναι πειραματικά απροσπέλαστο, καθώς βρίσκεται στην περιοχή του "no man's land", εντός της οποίας το νερό και ο άμορφος πάγος κρυσταλλώνονται (μεταξύ των θερμοκρασιών -38 °C και -120 °C).²

Η μελέτη των ιδιοτήτων του νερού εντός της "απαγορευμένης" περιοχής είναι εφικτή όταν το νερό βρίσκεται υπό μαλακό ή σκληρό περιορισμό, δηλ. σε διαλύματα ή νανοπόρους, αντίστοιχα.³ Οι Yao κ.ά. έδειξαν ότι, για πόρους μικρότερους από 2.6 nm, η κρυστάλλωση του νερού καταστέλλεται,⁴ γεγονός που καθιστά δυνατή τη μελέτη του άμορφου νερού εντός της "no man's land". Μελέτες της δυναμικής του νερού υπό περιορισμό σε μία,⁵ δύο,^{3,6-9} ή τρεις¹⁰ διαστάσεις κάνουν λόγο για έναν κυρίαρχο μηχανισμό, οι χρόνοι χαλάρωσης του οποίου εμφανίζουν διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση για θερμοκρασίες χαμηλότερες από μία χαρακτηριστική, γνωστή ως θερμοκρασία μετάβασης (crossover), T_{cross} . Για την ερμηνεία της μετάβασης προτάθηκαν τρία διαφορετικά σενάρια (ενότητα 1.6.4). Το *πρώτο* σενάριο (το οποίο βασίζεται σε μετρήσεις QENS και NMR) σχετίζεται με την υπόθεση του LLCPP, σύμφωνα με την οποία το νερό μεταβαίνει από τη φάση HDL στην LDL, στη θερμοκρασία $T_{cross} \sim 225$ K. Σύμφωνα με το *δεύτερο* σενάριο (βασίζεται σε μετρήσεις DS), η μετάβαση συμβαίνει σε πιο χαμηλή θερμοκρασία (~ 180 K) και υποδηλώνει τη μετάβαση από ένα μηχανισμό τύπου α σε ένα μηχανισμό τύπου β Johari – Goldstein και μπορεί να εξηγηθεί με φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους. Τέλος, το *τρίτο* σενάριο (βασίζεται σε μετρήσεις ^2H NMR για το βαρύ νερό, D_2O) προβλέπει δύο μεταβάσεις, στους ~ 225 K και στους ~ 180 K. Η πρώτη αποδίδεται στη μείωση του συντελεστή ευθραυστότητας λόγω της μείωσης του διαθέσιμου όγκου εντός των πόρων κατά το σχηματισμό κρυστάλλων (πάγου), ενώ η δεύτερη αποδίδεται στη θερμοκρασία υάλου του διεπιφανειακού νερού.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν περιοριστικά μέσα με ακόμη μικρότερους πόρους, όπου το νερό είναι αδύνατον να κρυσταλλωθεί. Πρόσφατα, μελετήθηκε από τους Fischer κ.ά. η δυναμική του νερού σε μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs) με την ονομασία MFU-4l-HCOO, τα οποία αποτελούνται από δύο είδη πόρων διαφορετικού μεγέθους, με διαμέτρους 1.86 και 1.15 nm.¹¹ Βρέθηκαν δύο μηχανισμοί χαλάρωσης που σχετίζονται με τη δυναμική του περιορισμένου νερού, ένας έντονος και ένας πιο γρήγορος και ασθενής. Η ερμηνεία της προέλευσης του πιο γρήγορου μηχανισμού ήταν αδύνατη λόγω της πολύ χαμηλής έντασης· οι συγγραφείς πρότειναν ότι θα μπορούσε να σχετίζεται με τη δυναμική του νερού εντός των μικρότερων πόρων. Έτσι, η μελέτη εστίασε στον κυρίαρχο μηχανισμό. Για την ερμηνεία της αλλαγής της θερμοκρασιακής εξάρτησης των χρόνων χαλάρωσης, οι συγγραφείς βασίστηκαν στην υπόθεση του δεύτερου σεναρίου, που εξηγείται με φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους. Θεώρησαν ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός, ο οποίος εμφάνισε VFT εξάρτηση στις υψηλές θερμοκρασίες, αντικατοπτρίζει τον α -μηχανισμό χαλάρωσης του νερού υπό περιορισμό, με θερμοκρασία υάλου $T_g \approx 159$ K. Στην περιοχή της VFT εξάρτησης καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι την $T_{cross} \sim 175$ K, το μήκος συνεργατικότητας, ξ , μεγαλώνει μέχρι την τιμή της διαμέτρου των πόρων (~ 1.9 nm). Απουσία περιορισμού το ξ θα υπερέβαινε το μέγεθος των πόρων με περαιτέρω ψύξη. Ο Fischer και οι συνεργάτες του υποστηρίζουν ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την T_{cross} ο κύριος μηχανισμός εξακολουθεί να αντικατοπτρίζει τη συνεργατική κίνηση του α -μηχανισμού. Ωστόσο, η συνεργατικότητα είναι πλέον ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, καθώς το ξ περιορίζεται από το μέγεθος των πόρων, οδηγώντας στη θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius.

Για τον έλεγχο της ορθότητας της παραπάνω υπόθεσης, απαιτείται σύγκριση των αποτελεσμάτων με MOFs διαφορετικών διαμέτρων. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιούνται τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα UiO-66 με δύο ειδών πόρους, οκταεδρικούς και τετραεδρικούς, με διαμέτρους 0.9 nm και 0.7 nm, αντίστοιχα (Σχήμα 5.1). Οι συγκεκριμένοι πόροι είναι με διαφορά οι μικρότεροι που έχουν μελετηθεί για τη δυναμική του νερού. Σε αυτή την περίπτωση, ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο αυξάνεται σημαντικά, καθιστώντας εφικτή τη μελέτη του άμορφου νερού στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων.



Σχήμα 5.1. (αριστερά) Κρυσταλλική δομή των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων UiO-66. Οι οκταεδρικοί και τετραεδρικοί πόροι υποδεικνύονται από το ροζ και το κίτρινο χρώμα αντίστοιχα. (δεξιά) Η "γέφυρα" (linker) που ενώνει τα μεταλλικά κέντρα. Τα διαφορετικά χρώματα υποδεικνύουν τα διαφορετικά άτομα που απαρτίζουν τα MOFs. Τα άτομα υδρογόνου δεν απεικονίζονται. Η εικόνα προέρχεται από την αναφορά [12].

5.2 Προετοιμασία του δείγματος

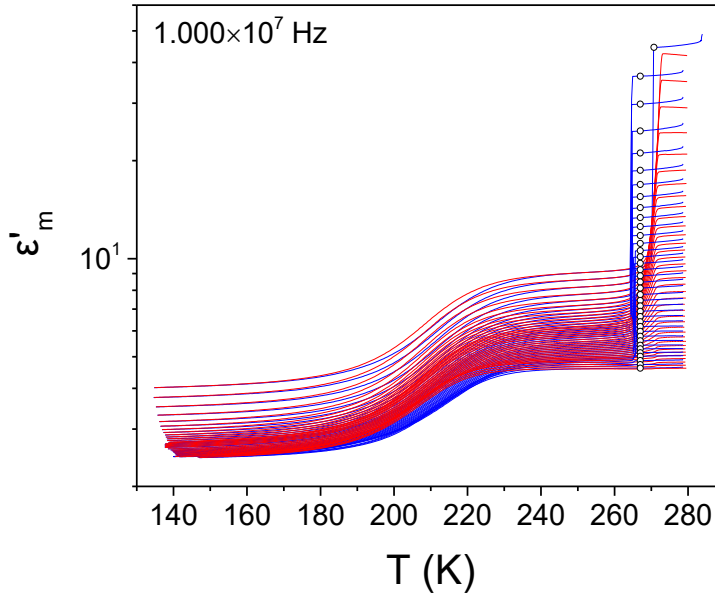
Περίπου 0.5 mg σκόνης UiO-66 προστέθηκαν σε ~ 2 ml απεσταγμένου νερού και αναμείχθηκαν για αρκετή ώρα (~ 30 min) ώστε το νερό να γεμίσει τους πόρους των MOFs. Κατά τη διαδικασία μια ποσότητα νερού έξω από τους πόρους εξατμίστηκε και το διάλυμα σχημάτισε μία πλήρως ενυδατωμένη πάστα. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με διαμέτρους 40 mm και 20 mm και πιέστηκε, ώστε να αποκτήσει ομοιόμορφο πάχος (~ 58 μm). Αμέσως μετά, ο πυκνωτής μεταφέρθηκε στη ΔΦ και ξεκίνησαν οι μετρήσεις.

5.3 Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν "ισόχρονες" μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας του δείγματος, ϵ'_m , σε σταθερή συχνότητα (10^7 Hz). Το δείγμα ψύχθηκε στους 135 K και έπειτα θερμάνθηκε στους 278 K, με ρυθμό 5 K/min. Κατά την ψύξη, η απότομη πτώση της διηλεκτρικής διαπερατότητας υποδηλώνει την κρυστάλλωση της περίσσειας ποσότητας νερού απουσία περιορισμού (bulk), που βρίσκεται έξω από τους πόρους (Σχήμα 5.2). Κατά την έναρξη της μέτρησης ο πυκνωτής αποτελείται αποκλειστικά από νερό και UiO-66 (Σχήμα 5.3α) και ισχύει $\epsilon'_m = \varphi_{MOF} \epsilon'_{MOF} + \varphi_w \epsilon'_w$, όπου ϵ'_x και φ_x είναι, αντίστοιχα, η διηλεκτρική συνάρτηση και το κλάσμα όγκου κάθε συνιστώσας. Ο δείκτης x υποδηλώνει τις διαφορετικές συνιστώσες του σύνθετου πυκνωτή ($x = w, MOF$ για το νερό και το UiO-66, αντίστοιχα). Από την τελευταία σχέση, λαμβάνοντας υπ' όψιν το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, μπορεί να υπολογιστεί το κλάσμα όγκου του UiO-66,

$$\varphi_{MOF} = 1 - \varphi_w = (\epsilon'_w - \epsilon'_m) / (\epsilon'_w - \epsilon'_{MOF}) \quad (5.1)$$

και με αντικατάσταση των τιμών προκύπτει $\varphi_{MOF} \approx 0.47$. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης μία μικρή ποσότητα του νερού εξατμίστηκε και ο νέος πυκνωτής μπορεί να περιγραφεί από τρεις συνιστώσες: UiO-66, νερό και αέρα. Το νερό και ο αέρας είναι μεταξύ τους σε σειρά και παράλληλα με το UiO-66 (Σχήμα 5.3β).



Σχήμα 5.2. Διηλεκτρική διαπερατότητα του συστήματος νερού με UiO-66 σε συχνότητα 10^7 Hz κατά την ψύξη (μπλε καμπύλες) και τη θέρμανση (κόκκινες καμπύλες) στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 135 και 278 K, με επαναλαμβανόμενους κύκλους. Η απότομη πτώση της διηλεκτρικής διαπερατότητας υποδηλώνει την κρυστάλλωση του νερού εκτός των πόρων. Οι κύκλοι υποδεικνύουν τις τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε κύκλο για την εκτίμηση του ποσοστού του νερού. Η ελάττωση της ϵ'_m στις χαμηλές θερμοκρασίες υποδεικνύει την ύπαρξη αέρα στο σύνθετο πυκνωτή (εξατμισμό).

Η διηλεκτρική συνάρτηση ($\epsilon_m^* = \epsilon'_m - i\epsilon''_m$) δίνεται ως

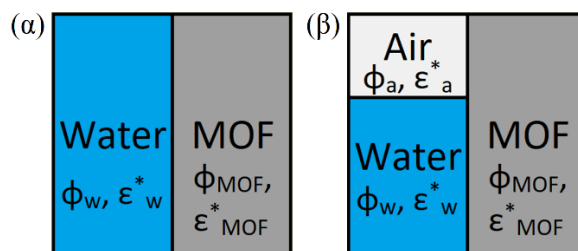
$$\epsilon_m^* = \epsilon_{MOF}^* \varphi_{MOF} + \epsilon_a^* \epsilon_w^* \cdot (1 - \varphi_{MOF}) / (\epsilon_a^* \varphi_w + \epsilon_w^* \varphi_a) \quad (5.2)$$

όπου ϵ_a^* και φ_a είναι, αντίστοιχα, η διηλεκτρική συνάρτηση και το κλάσμα όγκου του αέρα. Η διαδικασία ψύξης/θέρμανσης επαναλήφθηκε αρκετές φορές έως ότου να μην παρατηρηθεί κρυστάλλωση του νερού (συνολικά 37 κύκλοι). Το κλάσμα όγκου του UiO-66 στο σύνθετο πυκνωτή παρέμεινε σταθερό ($\varphi_{MOF} \approx 0.47$), ενώ εκείνο του αέρα αυξήθηκε εις βάρος του νερού έξω από τους πόρους. Στην αρχή κάθε κύκλου, το κλάσμα όγκου του νερού δίνεται από τη σχέση

$$\varphi'_w = \frac{\epsilon'_{MOF} \varphi_{MOF} (1 - \varphi_{MOF}) \epsilon'_w + \epsilon'_w (1 - \varphi_{MOF}) - (1 - \varphi_{MOF}) \epsilon'_w \epsilon'_m}{\epsilon'_m (1 - \epsilon'_w) - \epsilon'_{MOF} \varphi_{MOF} (1 - \epsilon'_w)} \quad (5.3)$$

και του αέρα δίνεται ως $\varphi'_a = 1 - \varphi_{MOF} - \varphi'_w$. Οι τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας του σύνθετου πυκνωτή που μετρήθηκαν στην αρχή κάθε κύκλου, ϵ'_m , και τα αντίστοιχα

κλάσματα όγκου του νερού, φ_w , του αέρα, φ_a , και του UiO-66, φ_{MOF} , δίνονται στον Πίνακα 5.1. Στον κύκλο ψύξης/θέρμανσης για τον οποίο δεν παρατηρήθηκε κρυστάλλωση του νερού (το δείγμα αποτελείται από ~ 47 % UiO-66, ~ 14.5 % αέρα και ~ 38.5 % νερό υπό περιορισμό μέσα στους πόρους – το οποίο παρέμεινε άμορφο), πραγματοποιήθηκαν "ισόθερμες" μετρήσεις της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες, κατά την ψύξη από τους 223.15 έως τους 123.15 K, και, ακολούθως, κατά τη θέρμανση με βήμα 5 K, για τη μελέτη της δυναμικής του άμορφου νερού.



Σχήμα 5.3. Σχηματική αναπαράσταση (α) του πυκνωτή κατά την έναρξη των μετρήσεων, ο οποίος αποτελείται αποκλειστικά από MOFs (UiO-66) και νερό και (β) του σύνθετου πυκνωτή κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, ο οποίος αποτελείται από UiO-66, νερό και αέρα.

Πίνακας 5.1. Τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας του συστήματος νερού με UiO-66 που μετρήθηκαν στην αρχή κάθε κύκλου στη συχνότητα 10^7 Hz, ϵ'_m , και τα αντίστοιχα κλάσματα όγκου του νερού, φ_w , του αέρα, φ_a , και των MOFs (UiO-66), φ_{MOF} .

Κύκλος	ϵ'_m (10^7 Hz)	φ_w (v/v)	φ_a (v/v)	φ_{MOF} (v/v)
# 1	44.527	0.530	0	0.470
# 2	36.297	0.521	0.009	0.470
# 3	29.807	0.518	0.012	0.470
# 4	24.660	0.514	0.016	0.470
# 5	21.099	0.510	0.020	0.470
# 6	18.669	0.506	0.024	0.470
# 7	16.890	0.503	0.027	0.470
# 8	15.508	0.499	0.031	0.470
# 9	14.344	0.496	0.034	0.470
# 10	13.367	0.493	0.037	0.470
# 11	12.548	0.490	0.040	0.470
# 12	11.780	0.486	0.044	0.470
# 13	11.140	0.483	0.047	0.470
# 14	10.578	0.480	0.050	0.470
# 15	10.129	0.477	0.053	0.470

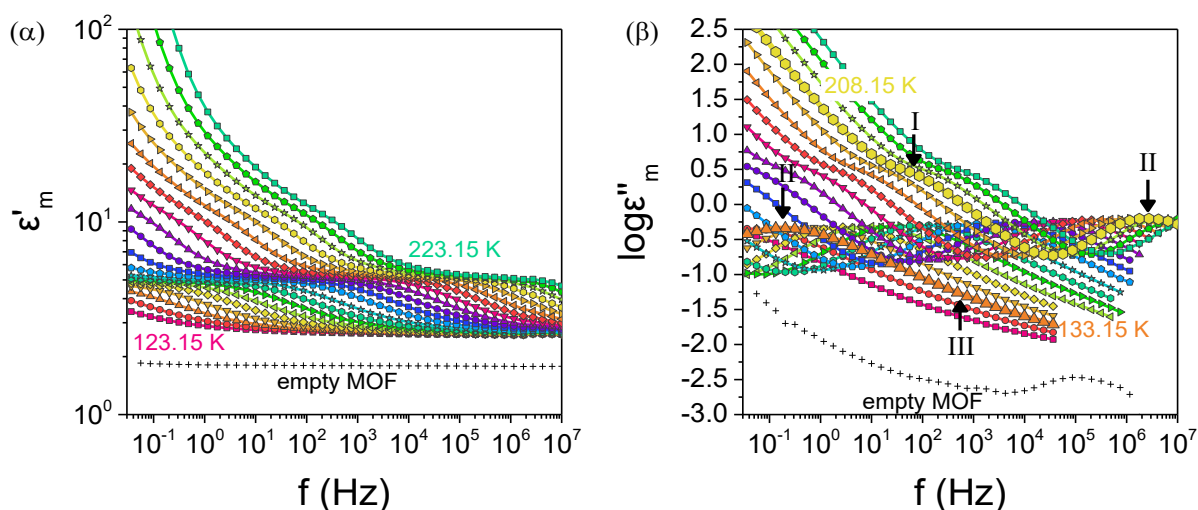
# 16	9.679	0.474	0.056	0.470
# 17	9.245	0.471	0.059	0.470
# 18	8.853	0.467	0.062	0.470
# 19	8.477	0.464	0.066	0.470
# 20	8.118	0.460	0.070	0.470
# 21	7.757	0.456	0.074	0.470
# 22	7.443	0.452	0.078	0.470
# 23	7.160	0.448	0.082	0.470
# 24	6.887	0.444	0.086	0.470
# 25	6.641	0.440	0.090	0.470
# 26	6.402	0.436	0.094	0.470
# 27	6.189	0.432	0.098	0.470
# 28	5.980	0.427	0.103	0.470
# 29	5.779	0.422	0.108	0.470
# 30	5.595	0.418	0.112	0.470
# 31	5.420	0.413	0.117	0.470
# 32	5.285	0.409	0.121	0.470
# 33	5.143	0.405	0.125	0.470
# 34	5.015	0.400	0.130	0.470
# 35	4.868	0.395	0.135	0.470
# 36	4.728	0.390	0.140	0.470
# 37	4.610	0.385	0.145	0.470

5.4 Δυναμική του άμορφου νερού σε πόρους UiO-66

Η πειραματική διαδικασία περιγράφηκε προηγουμένως. Στο σημείο του κύκλου ψύξης/θέρμανσης, όπου δεν παρατηρήθηκε κρυστάλλωση, η περίσσεια του νερού εκτός του UiO-66 εξατμίστηκε και το νερό βρισκόταν αποκλειστικά μέσα στους πόρους του UiO-66. Θεωρήθηκε λοιπόν ότι στο σημείο αυτό οι πόροι ήταν πλήρως γεμάτοι.

Για να ελεγχθεί η παραπάνω υπόθεση, καταγράφηκε η διηλεκτρική συνάρτηση κατά την ψύξη και τη θέρμανση, μεταξύ των θερμοκρασιών 223.15 και 123.15 K, με βήμα 5 K. Η ένταση των διηλεκτρικών καμπυλών ήταν ακριβώς ίδια κατά την ψύξη και τη θέρμανση. Επομένως, μέχρι το πέρας των μετρήσεων οι πόροι παρέμειναν πλήρως γεμάτοι με νερό υπό περιορισμό. Οι καμπύλες εμφάνισαν μια πολύ μικρή υστέρηση ως προς τη συχνότητα κατά τη θέρμανση, σε θερμοκρασίες $168.15 \text{ K} \leq T \leq 208.15 \text{ K}$.

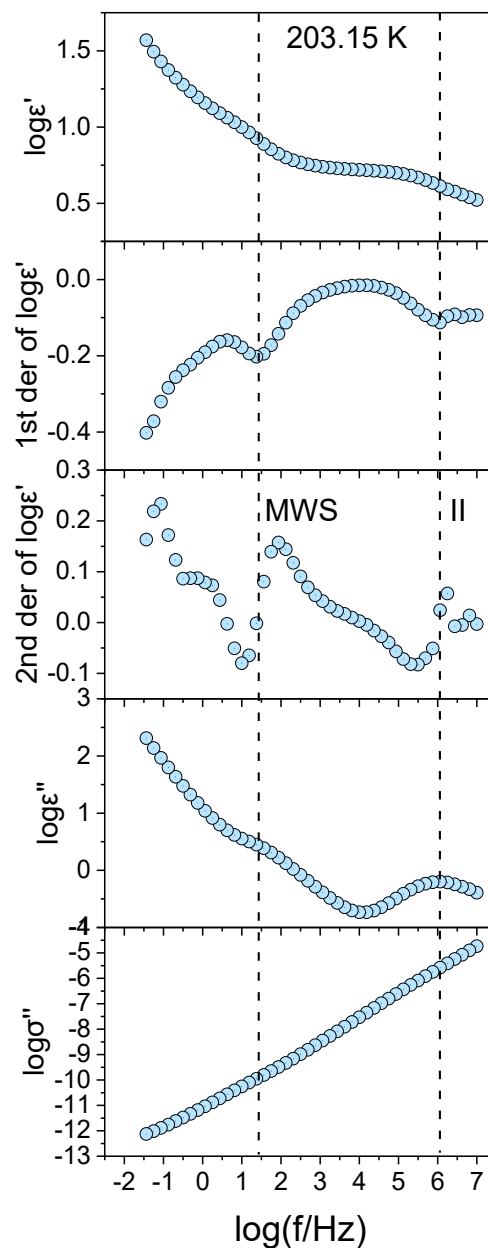
Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πραγματικού και του φανταστικού μέρους του σύνθετου πυκνωτή, ο οποίος αποτελείται από UiO-66, νερό υπό περιορισμό (αποκλειστικά εντός των πόρων) και αέρα εκτός των πόρων. Δεν παρατηρείται κάποια απότομη αλλαγή στις διηλεκτρικές καμπύλες που να υποδηλώνει κρυστάλλωση, επομένως, το νερό παραμένει άμορφο εντός των πόρων και είναι εφικτή η μελέτη της δυναμικής του εντός της no man's land. Στις καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών (Σχήμα 5.4β) παρατηρούνται τρεις μηχανισμοί χαλάρωσης. Ο πρώτος, πιο αργός μηχανισμός (I) αποδίδεται στην πόλωση Maxwell – Wagner – Sillars (MWS, Σχήμα 5.5) λόγω ετερογένειας του συστήματος (διεπιφάνεια UiO-66/νερού). Ο κυρίαρχος μηχανισμός II ($T\Delta\varepsilon_{m,II} \sim 350$ K) και ο πιο γρήγορος (κατά 3-4 τάξεις μεγέθους) ασθενής μηχανισμός III, με $T\Delta\varepsilon_{m,III} \sim 24$ K) σχετίζονται με τη δυναμική του νερού εντός των πόρων του UiO-66. Για σύγκριση παρουσιάζονται και οι καμπύλες των άδειων MOFs (σταυροί στο Σχήμα 5.4). Η διηλεκτρική απορρόφηση των MOFs είναι ~ 1 τάξη μεγέθους μικρότερη συγκριτικά με το προς μελέτη σύστημα.



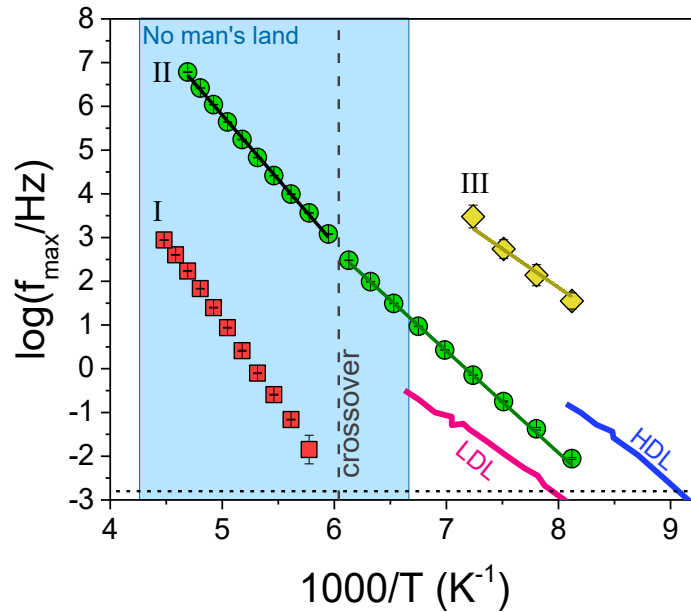
Σχήμα 5.4. Πραγματικό (α) και φανταστικό (β) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του συστήματος νερού – UiO-66 – αέρα κατά την ψύξη από τους 223.15 K έως τους 123.15 K με θερμοκρασιακό βήμα 5 K. Τα λατινικά γράμματα υποδεικνύουν τους μηχανισμούς χαλάρωσης. Οι σταυροί αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της μήτρας UiO-66 χωρίς νερό στους 293.15 K.

Από την ανάλυση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης εξήχθησαν οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης των μηχανισμών, οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 5.6. Ο κυρίαρχος μηχανισμός του νερού υπό περιορισμό (II) είναι αυτός που θα συζητηθεί κυρίως παρακάτω, καθώς μπορεί να συγκριθεί με τη δυναμική του νερού εντός των πόρων άλλων περιοριστικών μέσων, όπως MCM-41 και MFU-4l-HCOO.^{3,6,11} Στις υψηλότερες θερμοκρασίες και για το εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων που μελετήθηκαν, οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης (f_{max}) του μηχανισμού II εμφανίζουν γραμμική

εξάρτηση ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας (Arrhenius), με ενέργεια ενεργοποίησης 56.4 ± 0.7 kJ/mol. Στη θερμοκρασία των ~ 165 K η εξάρτηση των f_{max} αλλάζει σε μια δεύτερη Arrhenius εξάρτηση (Arrhenius 1 \rightarrow Arrhenius 2), με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (44.6 ± 0.5 kJ/mol). Επομένως ο μηχανισμός II γίνεται λιγότερο συνεργατικός κάτω από τη χαρακτηριστική θερμοκρασία μετάβασης (T_{cross}). Οι συχνότητες χαλάρωσης του κυρίαρχου μηχανισμού για $T < 165$ K έχουν τιμές ενδιάμεσες από εκείνες του νερού υψηλής και χαμηλής πυκνότητας (LDL και HDL, αντίστοιχα). Με την εξαγωγή τους σε χρόνο χαλάρωσης 100 s προκύπτει η θερμοκρασία υάλου του, $T_g = 119.2$ K.



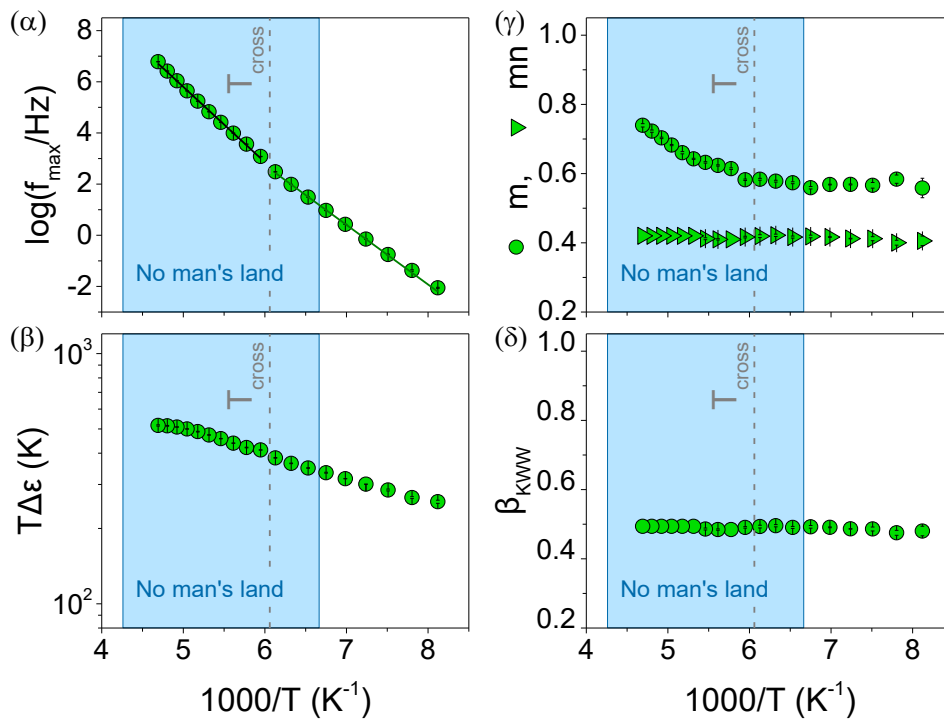
Σχήμα 5.5. Χαρακτηριστικές συχνότητες πόλωσης Maxwell – Wagner – Sillars (f_{MWS}), όπως προκύπτουν από το ϵ' , την πρώτη παράγωγο του ϵ' , τη δεύτερη παράγωγο του ϵ' , και το $\log \epsilon''$ για το νερό σε πόρους UiO-66 με διαμέτρους ~ 0.8 nm στους 203.15 K.



Σχήμα 5.6. Χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης του συστήματος νερού – UiO-66 – αέρα συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Τα λατινικά γράμματα υποδεικνύουν τους μηχανισμούς χαλάρωσης. Η κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει τη θερμοκρασία (T_{cross}) στην οποία η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μηχανισμού *II* αλλάζει σε άλλη Arrhenius εξάρτηση. Οι γραμμές που διέρχονται από τα σημεία είναι αποτελέσματα γραμμικής προσαρμογής των δεδομένων. Οι γραμμές με ροζ και μπλε χρώμα αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές συχνότητες του νερού χαμηλής (LDL) και υψηλής πυκνότητας (HDL), αντίστοιχα, από τη βιβλιογραφία.¹ Η οριζόντια διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε χρόνο χαλάρωσης 100 s.

Στη συνέχεια, ελέγξαμε εάν η θερμοκρασιακή αλλαγή εμφανίζεται μόνο στις συχνότητες χαλάρωσης ή είναι κοινό χαρακτηριστικό και των υπολοίπων παραμέτρων του μηχανισμού *II*. Στο Σχήμα 5.7 παρατηρείται ότι η αλλαγή της δυναμικής του μηχανισμού *II* στους ~ 165 K δεν επηρεάζει μόνο τους χρόνους χαλάρωσης, αλλά έχει αντίκτυπο και στη διηλεκτρική ένταση καθώς και στις παραμέτρους σχήματος του μηχανισμού. Η διηλεκτρική ένταση στις χαμηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζει ασθενέστερη εξάρτηση από το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζει και η παράμετρος συμμετρικής διαπλάτυνσης του μηχανισμού (m): κατά την ψύξη από τους 213 K, η τιμή της μειώνεται από ~ 0.74 σε ~ 0.57 στην T_{cross} όπου παύει να έχει εξάρτηση από το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Η παράμετρος ασύμμετρης διαπλάτυνσης (mn) και η παράμετρος β_{KWW} ($\beta_{KWW} = mn^{-1.23}$)¹³ δεν εμφανίζουν ιδιαίτερη εξάρτηση από το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Ωστόσο, η διαπλάτυνση του μηχανισμού (m) στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, ιδιαίτερα στην περιοχή των χαμηλότερων συχνοτήτων σε σχέση με το f_{max} ($f < f_{max}$), υποδηλώνει αύξηση της δυναμικής ετερογένειας του συστήματος καθώς προσεγγίζεται η θερμοκρασία των 165 K. Αυτό πιθανότατα σχετίζεται

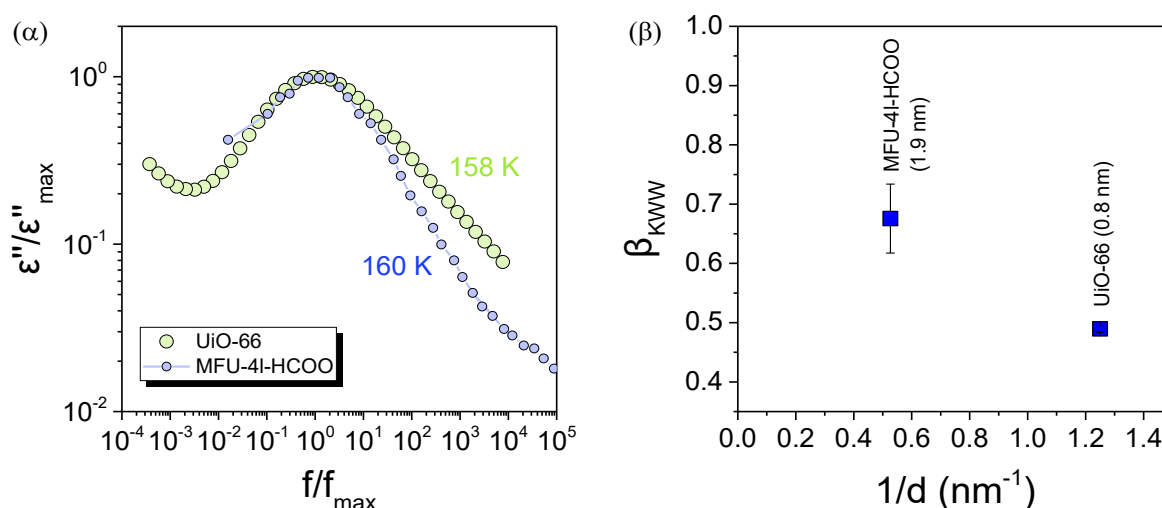
με την πιο αργή δυναμική των διπόλων στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων, σε θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας μετάβασης, T_{cross} .



Σχήμα 5.7. Χαρακτηριστικές συχνότητες (α), διηλεκτρική ένταση (β), παράμετροι συμμετρικής και ασύμμετρης διαπλάτυνσης (γ) και παράμετρος β_{KWW} (δ) του μηχανισμού II συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στη θερμοκρασία T_{cross} (υποδεικνύεται από την κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή) η θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραπάνω ποσοτήτων αλλάζει.

Σκοπός της μελέτης του άμορφου νερού είναι να ελεγχθεί το σενάριο που προτάθηκε από τους Fischer κ.ά.,¹¹ για την ερμηνεία της αλλαγής της θερμοκρασιακής εξάρτησης των χρόνων χαλάρωσης στην T_{cross} . Σύμφωνα με το σενάριο αυτό, ο κυρίαρχος μηχανισμός περιγράφει τον α -μηχανισμό χαλάρωσης του νερού υπό περιορισμό, ο οποίος σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζει VFT εξάρτηση (βλ. ενότητα 1.6.5). Με μείωση της θερμοκρασίας, το μήκος συνεργατικότητας του μηχανισμού, ξ , μεγαλώνει μέχρι την T_{cross} στην οποία λαμβάνει την τιμή της διαμέτρου των πόρων (~ 1.9 nm για τα MFU-4l-HCOO). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο κυρίαρχος μηχανισμός εξακολουθεί να αντικατοπτρίζει τη συνεργατική κίνηση του α -μηχανισμού, ωστόσο, με συνεργατικότητα ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, οδηγώντας στη θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius. Πριν ελεγχθεί η παραπάνω υπόθεση, κρίνεται απαραίτητη η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με άλλα περιοριστικά μέσα, ιδιαίτερα με την περίπτωση των MFU-4l-HCOO, που παρέχουν επίσης περιορισμό σε τρεις διαστάσεις.

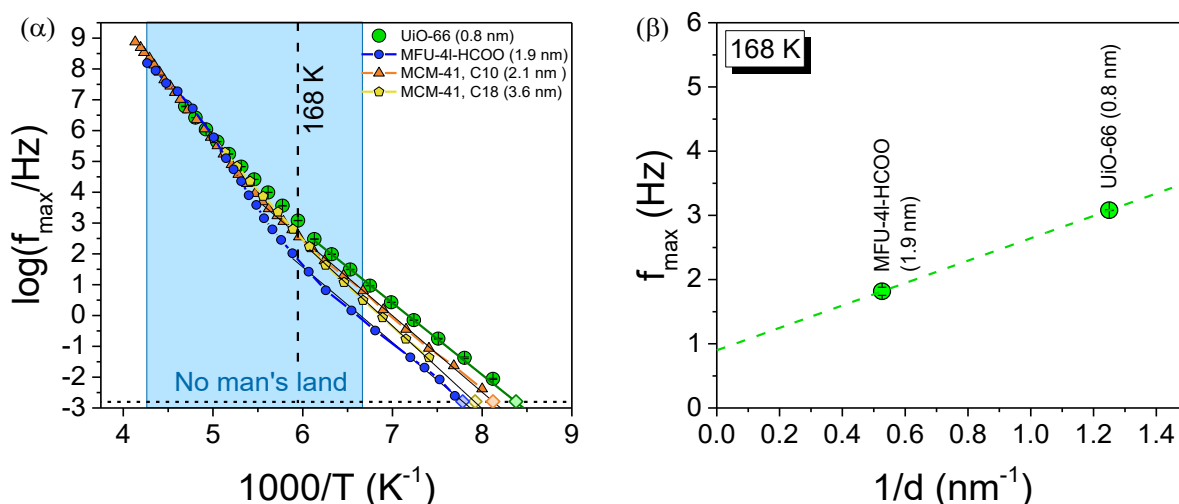
Για μια πιο ποιοτική σύγκριση, στο Σχήμα 5.8α απεικονίζεται η κανονικοποιημένη καμπύλη απωλειών ως προς το μέγιστο συναρτήσει της κανονικοποιημένης συχνότητας για τη θερμοκρασία των 158 K. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται και η αντίστοιχη καμπύλη για τα MFU-4l-HCOO σε παραπλήσια θερμοκρασία (160 K) από τη βιβλιογραφία. Είναι εμφανές ότι στους μικρότερους πόρους του UiO-66 (διαμέτρου ~ 0.8 nm) ο κυρίαρχος μηχανισμός πλαταίνει, όπως φαίνεται και στην παράμετρο β_{KWW} του μηχανισμού (Σχήμα 5.8β), έπειτα από την ανάλυση και των δεδομένων της βιβλιογραφίας. Η διαπλάτυνση του κυρίαρχου μηχανισμού στους μικρότερους πόρους των UiO-66 μπορεί να δικαιολογηθεί από την αύξηση του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο των πόρων ($\sim 0.75 \text{ \AA}^{-1}$), οδηγώντας σε μεγαλύτερη ετερογένεια της χαλάρωσης των διπόλων.



Σχήμα 5.8. (α) Διηλεκτρικές καμπύλες κανονικοποιημένες ως προς το μέγιστο συναρτήσει της κανονικοποιημένης συχνότητας για δύο διαφορετικούς πόρους που παρέχουν περιορισμό σε τρεις διαστάσεις (MOFs) σε παραπλήσιες θερμοκρασίες. Τα μεγάλα πράσινα σύμβολα είναι της παρούσας μελέτης (0.8 nm διάμετρος πόρων) ενώ τα μπλε σύμβολα είναι βιβλιογραφικά δεδομένα για το MFU-4l-HCOO (1.9 nm διάμετρος πόρων).¹¹ (β) Αντίστοιχη παράμετρος β_{KWW} του μηχανισμού II συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων.

Στη συνέχεια, συγκρίνουμε τις χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης του κυρίαρχου μηχανισμού με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας για άλλα περιοριστικά μέσα, με πόρους διαφορετικών διαμέτρων (Σχήμα 5.9). Σε $T > 195$ K, οι τιμές τους βρίσκονται αρκετά κοντά για όλα τα μέσα περιορισμού, ενώ για $T < 195$ K διαφοροποιούνται έντονα. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης της παρούσας μελέτης με τους μικρότερους πόρους είναι εμφανώς μεγαλύτερες από τα υπόλοιπα μέσα. Ωστόσο, δεν παρατηρείται κάποια ανάλογη αύξηση των συχνοτήτων με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων, πιθανότατα λόγω του διαφορετικού είδους περιορισμού (δισδιάστατος στα MCM-41 έναντι τρισδιάστατου στα

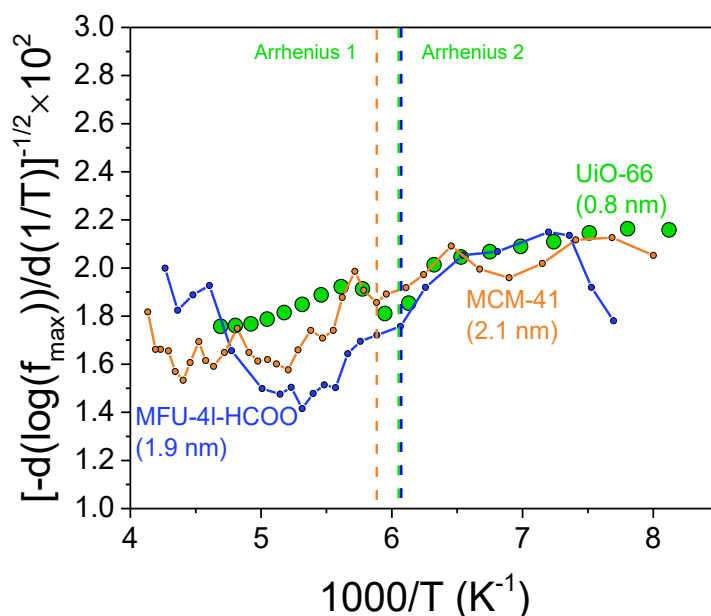
MOFs). Επομένως, έχει μεγαλύτερο νόημα η σύγκριση με τα MFU-4l-HCOO, τα οποία παρέχουν επίσης περιορισμό σε τρεις διαστάσεις. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9β, για τη θερμοκρασία των 168 K ο κυρίαρχος μηχανισμός στην παρούσα μελέτη είναι κατά ~ 1.3 τάξεις μεγέθους πιο γρήγορος από τους πόρους MFU-4l-HCOO με διάμετρο 1.9 nm. Η μεγάλη διαφορά στις συχνότητες χαλάρωσης καθώς και στο εύρος του μηχανισμού είναι πρωτοφανής και η ερμηνεία της δεν είναι προφανής. Είναι πιθανό να σχετίζεται με τη μερική κατάρρευση του δικτύου των υδρογονικών δεσμών στους σημαντικά μικρότερους πόρους του UiO-66.



Σχήμα 5.9. (α) Διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης του μηχανισμού II (μεγάλοι πράσινοι κύκλοι) που σχετίζεται με τη δυναμική του άμορφου νερού, με βιβλιογραφικά δεδομένα για διαφορετικές διαμέτρους των πόρων: MFU-4l-HCOO: 1.9 nm (μπλε κύκλοι)¹¹ και MCM-41: 2.1 και 3.6 nm (πορτοκαλί τρίγωνα και κίτρινα πεντάγωνα, αντίστοιχα).⁶ Οι αντίστοιχοι ρόμβοι αντιστοιχούν στο T_g για τα διαφορετικά περιοριστικά μέσα. (β) Χαρακτηριστικές συχνότητες του ίδιου μηχανισμού για δύο διαφορετικές διαμέτρους των πόρων που παρέχουν περιορισμό σε τρεις διαστάσεις, MFU-4l-HCOO (1.9 nm) και UiO-66 (0.8 nm) στη θερμοκρασία των 168.15 K.

Σε όλες τις περιπτώσεις που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9α, οι συχνότητες χαλάρωσης εμφανίζουν θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius, στις χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω από την αντίστοιχη T_{cross} . Στη συγκεκριμένη μελέτη, για την εξακρίβωση της θερμοκρασίας μετάβασης, ελέγχθηκε η παράγωγος των συχνοτήτων χαλάρωσης ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας (Σχήμα 5.10). Πράγματι, οι συχνότητες χαλάρωσης περιγράφονται από δυο εξισώσεις Arrhenius, οι οποίες διαχωρίζονται στη θερμοκρασία $T_{cross} \sim 165 \text{ K}$. Παρόμοια ανάλυση έγινε και για τα ψηφιοποιημένα δεδομένα από τη βιβλιογραφία (παρουσιάζονται επίσης στο Σχήμα 5.10), καθώς οι τιμές για τις T_{cross} που αναφέρονται στις αντίστοιχες μελέτες για τις άλλες διαμέτρους των πόρων δεν προέκυψαν με ακριβή μέθοδο. Οι θερμοκρασίες μετάβασης συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων απεικονίζονται στο Σχήμα

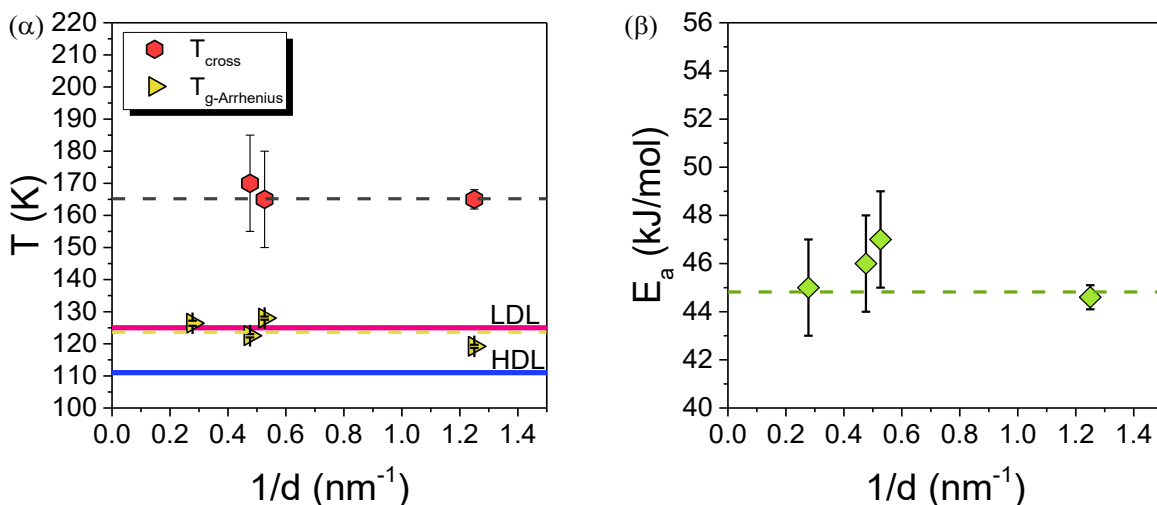
5.11α. Δεν παρατηρείται κάποια εξάρτηση της T_{cross} από το μέγεθος των πόρων, για διαμέτρους από 2.1 nm έως 0.8 nm. Αυτό υποδηλώνει ότι το σενάριο που προτάθηκε για τα MFU-4l-HCOO από τους Fischer κ.ά. δεν είναι σωστό. Το τελευταίο θα προέβλεπε μεγαλύτερη θερμοκρασία μετάβασης για το νερό στους πόρους διαμέτρου 0.8 nm της παρούσας μελέτης. Επομένως, προς το παρόν παραμένει αναπάντητο το ερώτημα της προέλευσης της θερμοκρασίας μετάβασης.



Σχήμα 5.10. Παράγωγος των χαρακτηριστικών συχνοτήτων του μηχανισμού II (πράσινα σύμβολα) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Είναι εμφανές ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius 1 αλλάζει σε Arrhenius 2 στη θερμοκρασία $T_{cross} \sim 165$ K. Για σύγκριση παρουσιάζεται και η αντίστοιχη παράγωγος ψηφιοποιημένων δεδομένων από τη βιβλιογραφία για πόρους MFU-4l-HCOO διαμέτρου 1.9 nm¹¹ (μπλε σύμβολα) και MCM-41 διαμέτρου 2.1 nm⁶ (πορτοκαλί σύμβολα). Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές με τα αντίστοιχα χρώματα υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες μετάβασης, T_{cross} , για κάθε περίπτωση.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius των χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης σε $T < T_{cross}$ (Arrhenius 2), προκύπτουν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υάλου (σε χρόνο χαλάρωσης 100 s) για τις διαφορετικές διαμέτρους των πόρων. Τα T_g απεικονίζονται στο Σχήμα 5.11α συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Η μέση τιμή των θερμοκρασιών υάλου βρίσκεται κοντά στη θερμοκρασία υάλου του νερού χαμηλής πυκνότητας (LDL).¹ Ωστόσο, στην περίπτωση των μικρότερων πόρων της συγκεκριμένης μελέτης, το T_g βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές LDL και HDL. Αυτή η παρατήρηση θα μπορούσε να υποδηλώνει την αλλαγή της μοριακής διάταξης του νερού υπό πολύ ισχυρό περιορισμό, οδηγώντας σε αύξηση της πυκνότητάς του. Στο Σχήμα 5.11β

παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης για τις διαφορετικές διαμέτρους των πόρων, όπου δεν παρατηρείται κάποια σημαντική εξάρτηση από το μέγεθος των πόρων.

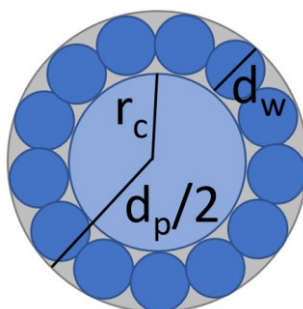


Σχήμα 5.11. (α) Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, T_{cross} (κόκκινα εξάγωνα) και T_g (κίτρινα τρίγωνα), συναρτήσεως του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων για διαφορετικά περιοριστικά μέσα: MCM-41 (2.1 και 3.6 nm),⁶ MFU-4l-HCOO (1.9 nm)¹¹ και UiO-66 (0.8 nm). Οι μπλε και ροζ γραμμές υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες υάλου των LDL και HDL, αντίστοιχα. (β) Αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης του μηχανισμού II συναρτήσεως του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων.

Επιπλέον, μελετήθηκε ο συντελεστής ευθραυστότητας (fragility ή steepness index) του νερού για τους πόρους UiO-66 διαμέτρου 0.8 nm, ο οποίος θα μπορούσε ίσως να εξηγήσει την προέλευση της θερμοκρασίας μετάβασης. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T > T_{cross}$), όπου η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού II είναι 56.4 ± 0.7 kJ/mol, ο συντελεστής ευθραυστότητας είναι $m^* \sim 23.3$, τιμή που συγκρίνεται με την ευθραυστότητα του HDL (20 – 25).¹ Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου οι συχνότητες χαλάρωσης περιγράφονται από την εξίσωση Arrhenius 2 ($T < T_{cross}$) με ενέργεια ενεργοποίησης 44.6 ± 0.5 kJ/mol, ο συντελεστής ευθραυστότητας μειώνεται ($m^* \sim 19.5$) και πλησιάζει την τιμή του LDL (~ 14).¹ Η μείωση του m^* στις χαμηλότερες θερμοκρασίες θα μπορούσε να υποδηλώνει τη μετάβαση από HDL σε LDL, στη θερμοκρασία T_{cross} , $20 - 25 > m^* = 19.5 > 14$.

Τέλος, η ερμηνεία της προέλευσης των μηχανισμών του νερού (μηχανισμοί II και III), σχετίζεται με τη χωρική απεικόνιση των μορίων του νερού υπό περιορισμό στο Σχήμα 5.12. Τα μόρια του νερού (διαμέτρου $d_w = 2.75$ Å) που βρίσκονται στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων (ακτίνας $r_p = d_p/2$) αποτελούν ένα διεπιφανειακό στρώμα (όγκου V_{int}) και το νερό υπό περιορισμό καταλαμβάνει ουσιαστικά όγκο $V_c = (4/3)\pi r_c^3$, όπου $r_c = d_p/2 - d_w$. Ο λόγος των όγκων του περιορισμένου και διεπιφανειακού νερού (V_c / V_{int}) παίρνει τιμές από 0.01 έως

0.06, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων (Πίνακας 5.2). Ο λόγος των όγκων, V_c/V_{int} , συγκρίνεται με το λόγο της διηλεκτρικών εντάσεων των μηχανισμών *III* και *II*, $\Delta\epsilon_{III}/\Delta\epsilon_{II} = 0.068$, οδηγώντας σε συμπεράσματα σχετικά με μια πιθανή προέλευση των μηχανισμών διηλεκτρικής χαλάρωσης: ο κυρίαρχος μηχανισμός προέρχεται από το νερό στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων, ενώ το νερό που βρίσκεται στο εσωτερικό ευθύνεται για τη χαλάρωση του πιο γρήγορου, ασθενούς μηχανισμού *III*. Αυτή η απλή θεώρηση δε λαμβάνει υπ' όψιν την πιθανή ανταλλαγή μορίων νερού μεταξύ των δύο περιοχών, όπως έχει προταθεί από πειράματα NMR.



Σχήμα 5.12. Σχηματική απεικόνιση ενός πόρου UiO-66 διαμέτρου d_p , γεμάτου με νερό, το οποίο αποτελείται από δύο κλάσματα: ένα διεπιφανειακό στρώμα πάχους ενός μορίου νερού (διαμέτρου $d_w = 2.75 \text{ \AA}$) και μορίων νερού υπό περιορισμό (confined) στο κέντρο του πόρου (ακτίνας r_c).

Πίνακας 5.2. Τιμές των διαμέτρων των πόρων (d_p) και του νερού (d_w), της ακτίνας του νερού υπό περιορισμό στο κέντρο των πόρων (r_c) και των αντίστοιχων όγκων (V_x , όπου $x = p, c, int$ για το συνολικό όγκο των πόρων, τον όγκο του νερού υπό περιορισμό και τον όγκο που καταλαμβάνει το διεπιφανειακό νερό) για διαμέτρους πόρων 7 και 9 \AA , καθώς και για το μέσο όρο αυτών (8 \AA).

d_p (\AA)	d_w (\AA)	r_c (\AA)	V_p (\AA^3)	V_c (\AA^3)	V_{int} (\AA^3)	V_c/V_{int}
7	2.75	0.75	180	2	178	0.01
8	2.75	1.25	268	8	260	0.03
9	2.75	1.75	382	22	360	0.06

5.5 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο μελετήθηκε η δυναμική του άμορφου νερού σε πόρους UiO-66 με μέση διάμετρο $\sim 0.8 \text{ nm}$. Οι συγκεκριμένοι πόροι, οι οποίοι είναι με διαφορά οι μικρότεροι που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του νερού, εμφανίζουν μεγάλο λόγο της επιφάνειας προς τον όγκο ($\sim 0.75 \text{ \AA}^{-1}$). Επομένως, κατέστη δυνατή η μελέτη του νερού κοντά στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων. Στις διηλεκτρικές καμπύλες, παρατηρήθηκαν δύο μηχανισμοί

χαλάρωσης. Ο κυρίαρχος μηχανισμός αποδόθηκε στη χαλάρωση του νερού στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων, ενώ ο πιο γρήγορος και αρκετά πιο ασθενής μηχανισμός αντικατοπτρίζει τη χαλάρωση του νερού που περιορίζεται στο εσωτερικό των πόρων. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης του κυρίαρχου μηχανισμού εμφανίζουν δύο εξαρτήσεις Arrhenius, οι οποίες διαχωρίζονται στη θερμοκρασία μετάβασης, $T_{cross} \sim 165$ K. Στην ίδια θερμοκρασία μεταβάλλονται επίσης οι θερμοκρασιακές εξαρτήσεις της διηλεκτρικής έντασης, καθώς και των παραμέτρων σχήματος του μηχανισμού. Η διαπλάτυνση του μηχανισμού από τις χαμηλότερες συχνότητες, καθώς προσεγγίζεται η θερμοκρασία των 165 K κατά την ψύξη, υποδηλώνει μεγαλύτερη ετερογένεια του συστήματος, πιθανότατα λόγω της πιο αργής δυναμικής των διπόλων στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων.

Στη συνέχεια, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με εκείνα της βιβλιογραφίας για διαφορετικά μεγέθη των πόρων, για περιορισμό σε δύο ή τρεις διαστάσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις οι συχνότητες χαλάρωσης εμφανίζουν αλλαγή της θερμοκρασιακής τους εξάρτησης σε θερμοκρασία T_{cross} . Για θερμοκρασίες χαμηλότερες από την T_{cross} , οι συχνότητες περιγράφονται από την εξάρτηση Arrhenius, με ενέργεια ενεργοποίησης ~ 45 kJ/mol, ανεξάρτητα από το μέγεθος των πόρων. Από την εξαγωγή των συχνοτήτων σε χρόνο χαλάρωσης 100 s, προέκυψαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υάλου, οι οποίες κυμαίνονταν κοντά στη τιμή του LDL. Στην περίπτωση του UiO-66, η θερμοκρασία υάλου βρέθηκε ανάμεσα στις τιμές LDL, HDL, υποδηλώνοντας ίσως την αλλαγή της μοριακής διάταξης του νερού υπό πολύ ισχυρό περιορισμό, που οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητάς του, στο διεπιφανειακό στρώμα. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης, T_{cross} , από το μέγεθος των πόρων, υποδηλώνοντας ότι το σενάριο που προτάθηκε για την εξήγηση της θερμοκρασιακής αλλαγής με φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους δεν είναι σωστό.

Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των MOFs, που παρέχουν τρισδιάστατο περιορισμό, η δυναμική του νερού στους πόρους UiO-66 ήταν ~ 1.3 τάξεις μεγέθους πιο γρήγορη από τους μεγαλύτερους πόρους των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων MFU-4l-HCOO (διαμέτρου ~ 1.9 nm), ωστόσο η ερμηνεία της δεν είναι προφανής. Μια πιθανή εξήγηση (προς περαιτέρω διερεύνηση) είναι ότι η επιτάχυνση της δυναμικής μπορεί να οφείλεται σε μερική κατάρρευση του δικτύου των υδρογονικών δεσμών. Τέλος, ο πιο ισχυρός περιορισμός στους πόρους UiO-66 οδήγησε σε διαπλάτυνση του κυρίαρχου μηχανισμού, πιθανότατα λόγω της μεγαλύτερης ετερογένειας των διπόλων που προκαλείται από την αύξηση του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο των πόρων.

5.6 Αναφορές

1. Amann-Winkel, K., Gainaru, C., Handle, P. H., Seidl, M., Nelson, H., Böhmer, R. & Loerting, T. Water's second glass transition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **110**, 17720–17725 (2013).
2. Mishima, O. & Stanley, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature* **396**, 329–335 (1998).
3. Cervený, S., Mallamace, F., Swenson, J., Vogel, M. & Xu, L. Confined Water as Model of Supercooled Water. *Chem. Rev.* **116**, 7608–7625 (2016).
4. Yao, Y., Fella, V., Huang, W., Zhang, K. A. I., Landfester, K., Butt, H.-J., Vogel, M. & Floudas, G. Crystallization and Dynamics of Water Confined in Model Mesoporous Silica Particles: Two Ice Nuclei and Two Fractions of Water. *Langmuir* **35**, 5890–5901 (2019).
5. Cervený, S., Barroso-Bujans, F., Alegría, Á. & Colmenero, J. Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2604–2612 (2010).
6. Sjöström, J., Swenson, J., Bergman, R. & Kittaka, S. Investigating hydration dependence of dynamics of confined water: Monolayer, hydration water and Maxwell-Wagner processes. *J. Chem. Phys.* **128**, 154503 (2008).
7. Sattig, M. & Vogel, M. Dynamic Crossovers and Stepwise Solidification of Confined Water: A 2H NMR Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 174–178 (2014).
8. Sattig, M., Reutter, S., Fujara, F., Werner, M., Buntkowsky, G. & Vogel, M. NMR studies on the temperature-dependent dynamics of confined water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19229–19240 (2014).
9. Jansson, H. & Swenson, J. Dynamics of water in molecular sieves by dielectric spectroscopy. *Eur. Phys. J. E* **12**, 51–54 (2003).
10. Monasterio, M., Jansson, H., Gaitero, J. J., Dolado, J. S. & Cervený, S. Cause of the fragile-to-strong transition observed in water confined in C-S-H gel. *J. Chem. Phys.* **139**, 164714 (2013).
11. Fischer, J. K. H., Sippel, P., Denysenko, D., Lunkenheimer, P., Volkmer, D. & Loidl, A. Supercooled water confined in a metal-organic framework. *Commun. Phys.* **3**, 95 (2020).
12. Balčiūnas, S., Pavlovaitė, D., Kinka, M., Yeh, J.-Y., Han, P.-C., Shien, F.-K., Wu, K. C.-W., Šimėnas, M., Grigalaitis, R. & Banys, J. Dielectric spectroscopy of water dynamics in functionalized UiO-66 metal-organic frameworks. *Molecules* **25**, 1962 (2020).

13. Floudas, G. Dielectric Spectroscopy. in *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (eds. Matyjaszewski, K. & Möller, M.) (2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η δομή και η δυναμική συστημάτων, τα οποία σχηματίζουν δίκτυο υδρογονικών δεσμών. Ιδιαίτερα μελετήθηκε η επίδραση του περιορισμού στη νανοκλίμακα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν μια σειρά από κρυσταλλικές και άμορφες μονοϋδρικές αλκοόλες και το άμορφο νερό. Η μελέτη των δεσμών υδρογόνου και η κατανόηση των ιδιοτήτων τους υπό περιορισμό είναι διεπιστημονικού ενδιαφέροντος, από τη βιολογία μέχρι την επιστήμη υλικών. Για παράδειγμα, οι δεσμοί υδρογόνου απαντώνται σε βιολογικά συστήματα υπό περιορισμό, όπως στις πρωτεΐνες και στο DNA, όπου σταθεροποιούν τις δευτεροταγείς δομές τους (α -έλικες, β -φύλλα), καθώς και σε υδατικά διαλύματα στις διεπιφάνειες των κυττάρων. Επίσης, οι υδρογονικοί δεσμοί είναι σημαντικοί και για τη φαρμακοβιομηχανία, καθώς οι δραστικές ουσίες των φαρμάκων διαθέτουν μία ή περισσότερες υδροξυλικές ομάδες. Όσον αφορά τις κρυσταλλικές αλκοόλες, η υψηλή μεταβολή της ενθαλπίας τους κατά την τήξη τις καθιστά ελκυστικά υποψήφια υλικά για αποθήκευση θερμικής ενέργειας. Επιπλέον, σε πολλές περιπτώσεις, η καταστολή της κρυστάλλωσης του νερού είναι καθοριστικής σημασίας, με εφαρμογές σε αντιπαγωτικές επιφάνειες (π.χ. σε αεροδρόμια ή αεροσκάφη) ή σε κατασκευαστικά υλικά (μπετόν). Ακόμη, η κατανόηση των ιδιοτήτων του νερού στην άμορφη κατάσταση μπορεί να συμβάλει στην κατανόηση των ανωμαλιών που εμφανίζει απουσία περιορισμού (π.χ. στην πυκνότητα, θερμοχωρητικότητα).

Για να απαντήσουμε στα ερωτήματα (α) ποιά τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων υπό περιορισμό; (β) ποιές οι φάσεις που συμμετέχουν και ποια η τάξη των μεταβάσεων; (γ) ποιά η επίδραση του περιορισμού στη δυναμική των αλκοολών; (δ) πώς συγκρίνονται τα θερμικά αποτελέσματα των n -αλκοολών και των n -αλκανίων και πώς αυτά τα χαρακτηριστικά θα μπορούσαν να χρησιμεύσουν στην αποθήκευση ενέργειας, χρησιμοποιήσαμε μια σειρά άμορφων και κρυσταλλικών αλκοολών.

Αρχικά, εξετάστηκε ο *πολυμορφισμός* των κρυσταλλικών κανονικών αλκοολών, με αριθμό ανθράκων, n , από 6 έως 12, κατά την ψύξη, απουσία περιορισμού αλλά και σε πόρους αλουμίνας, με μεγάλο εύρος της διαμέτρου των πόρων (από 400 έως 25 nm). Βρέθηκε ότι ακόμη και ο ασθενής περιορισμός, σε πόρους περίπου 500 φορές μεγαλύτερους από τη μοναδιαία κυψελίδα των κρυστάλλων, επέφερε σημαντικές διαφορές από τις αλκοόλες απουσία περιορισμού. Εντός των πόρων, οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων μειώθηκαν με τη μείωση της διαμέτρου. Η περιοχή υπόψυξης των αλκοολών αυξήθηκε σημαντικά, ιδιαίτερα στις μικρότερες αλκοόλες ($n = 6, 7$) και εντός των μικρότερων πόρων (έως κατά ~ 40 K). Από τις

θερμοκρασίες των μεταβάσεων, όπως αυτές προέκυψαν μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, προέκυψαν τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων, τα οποία παρείχαν πληροφορία για τη σταθερότητα των φάσεων. Η α -φάση παρατηρήθηκε για $n = 6, 7$ εντός των μεγάλων πόρων για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Σε πόρους μικρότερους από 200 nm, η α -φάση απουσίασε και οι αλκοόλες κρυσταλλώθηκαν απευθείας στη φάση χαμηλών θερμοκρασιών, γ ή β , για $n = 6$ και 7 , αντίστοιχα. Στις μεγαλύτερες αλκοόλες, μέχρι $n = 11$, η α -φάση παρατηρήθηκε για όλες τις διαμέτρους των πόρων, ωστόσο σε πιο μικρό θερμοκρασιακό εύρος.

Στην 1-δωδεκανόλη, η α -φάση αποσταθεροποιήθηκε υπό περιορισμό. Αντί αυτής, παρατηρήθηκε μία νέα νηματική φάση. Η φύση της μετάβασης από την ισότροπη (I) στη νηματική (N) φάση μελετήθηκε για την 1-δωδεκανόλη εντός των πόρων διαμέτρου 400 nm. Βρέθηκε ότι η μετάβαση I/N είναι ασθενής μετάβαση πρώτης τάξης, με περιοχή μεταστάθειας $\Delta T = 0.21$ K. Οι κρυσταλλικές και η νηματική φάση της 1-δωδεκανόλης επιβεβαιώθηκαν μέσω πειραμάτων περίθλασης ακτίνων X. Βρέθηκαν, οι πλεγματικές σταθερές των μονοκλινών φάσεων α και γ : $a = 8.56$ Å, $b = 4.91$ Å, $c = 35$ Å και $\beta = 91.1^\circ$ στην α -φάση και $a = 8.59$ Å, $b = 6.06$ Å, $c = 68$ Å και $\beta = 118.4^\circ$ στη γ -φάση. Επίσης, τα διαγράμματα περίθλασης της 1-δωδεκανόλης υπό περιορισμό, έδειξαν μία μόνο κορυφή, χαρακτηριστική της νηματικής φάσης με μικρότερη οργάνωση, η οποία αντιστοιχεί στις αποστάσεις των γειτονικών μορίων (4.2 Å). Επιπλέον, πειράματα πολωτικής οπτικής μικροσκοπίας στις μεγαλύτερες αλκοόλες ($n = 11, 12$) έδειξαν ότι όλες οι κρυσταλλικές φάσεις δημιουργούνται μέσω θερμικής πυρηνογένεσης. Η α -φάση σχημάτισε ανισότροπες δομές που θυμίζουν αξιαλίτες, ενώ οι φάσεις χαμηλών θερμοκρασιών δημιούργησαν δομές που μοιάζουν με σφαιρόλιθους.

Κατά τη θέρμανση των κρυσταλλικών αλκοολών απουσία περιορισμού, μελετήθηκε η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη συναρτήσει του αριθμού των ανθράκων. Εφαρμόζοντας ταυτόχρονη προσαρμογή των δεδομένων της μεταβολής ενθαλπίας και των θερμοκρασιών τήξης και θέτοντας τη θερμοκρασία τήξης για άπειρο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας στην αντίστοιχη τιμή των αλκανίων (409 K), εξήχθησαν οι συνεισφορές των μεθυλενίων και των άκρων των αλυσίδων στις μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας. Όπως ήταν αναμενόμενο, η μεταβολή της ενθαλπίας ανά μεθυλένιο ήταν ίδια για τις n -αλκοόλες και τα n -αλκάνια (3.8 ± 0.1 kJ·mol⁻¹ και 3.7 ± 0.1 kJ·mol⁻¹, αντίστοιχα). Ωστόσο, οι θερμοκρασίες τήξης των n -αλκανίων είναι σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες των αντίστοιχων n -αλκοολών (κατά ~ 40 K), γεγονός που δικαιολογείται από τη μικρή μεταβολή της εντροπίας κατά την τήξη, λόγω της μοριακής τάξης στην υγρή φάση των n -αλκοολών.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση του περιορισμού στις θερμοκρασίες τήξης. Βρέθηκε διαφορετική εξάρτηση από τη διάμετρο των πόρων για ασθενή και ισχυρό περιορισμό,

οι οποίες περιγράφηκαν από δύο εξισώσεις Gibbs – Thomson. Μέσω μετρήσεων της ροής θερμότητας των αλκοολών σε πόρους διαμέτρου 100 nm, υπολογίστηκε η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη υπό περιορισμό. Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη εντός των πόρων ($\Delta_{conf}H$) ήταν μικρότερη από την αντίστοιχη των καθαρών αλκοολών, υποδηλώνοντας την ύπαρξη μιας ποσότητας υγρού που περιβάλλει τον κρύσταλλο. Μελετώντας την εξάρτηση της μεταβολής της ενθαλπίας της 1-νονανόλης από το μέγεθος των πόρων, εκτιμήθηκε ότι το υγρό που περιβάλλει τους κρυστάλλους έχει πάχος 2.4 ± 0.3 nm. Με χρήση των $\Delta_{conf}H$ για τους πόρους διαμέτρου 100 nm και των κλίσεων των εξισώσεων Gibbs – Thomson, εκτιμήθηκε η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ της υγρής και της κρυσταλλικής φάσης, σ_{sl} . Οι τιμές σ_{sl} μειώθηκαν σημαντικά υπό ισχυρό περιορισμό. Η μείωση της μεταβολής της ενθαλπίας και της διεπιφανειακής ενέργειας υγρού/κρυστάλλου στους μικρότερους πόρους αντικατοπτρίζει τις αυξημένες αλληλεπιδράσεις των μορίων με τα τοιχώματα των πόρων της αλουμίνας, με αύξηση των ατελειών και τοπική τήξη.

Για πρώτη φορά, στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η δυναμική των κρυσταλλικών αλκοολών μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Αρχικά, μελετήθηκαν τα δυναμικά χαρακτηριστικά της α -φάσης της 1-δωδεκανόλης. Βρέθηκε ότι η α -φάση χαρακτηρίζεται από τον αργό επαναπροσανατολισμό των διπόλων (περίπου 8 τάξεις μεγέθους πιο αργός από την ισότροπη φάση) με ευρεία κατανομή των χρόνων χαλάρωσης ($m = 0.22$, $mn = 1$). Η αργή κλίμακα χρόνου συγκριτικά με την ισότροπη φάση υποδηλώνει ότι τα μόρια είναι προσδεμένα σε μια κρυσταλλική φάση (μονοκλινή), όπου εκτελούν συνεχείς κινήσεις επαναπροσανατολισμού. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες εντός της α -φάσης ακολούθησαν θερμοκρασιακή εξάρτηση Arrhenius, με μικρή ενέργεια ενεργοποίησης (~ 25 kJ·mol⁻¹). Επιπλέον, εντός της α -φάσης παρατηρήθηκε και ένας ακόμη πιο γρήγορος μηχανισμός χαλάρωσης με πολύ μικρή ένταση. Η χρονική κλίμακα και η χαμηλή ένταση του πιο γρήγορου μηχανισμού υποδηλώνουν την ύπαρξη ατελειών εντός της α -φάσης, όπου εμπεριέχεται ένα μικρό ποσοστό της ισότροπης φάσης ($\sim 5\%$ των διπόλων).

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυναμική των μικρότερων αλκοολών ($n = 6$ και 7). Η μεγάλη υπόψυξη που εμφανίζουν επέτρεψε τη μελέτη της δυναμικής τους εντός των διαφορετικών φάσεων για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, απουσία περιορισμού καθώς και σε νανοπόρους αλουμίνας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τόσο οι χρόνοι χαλάρωσης όσο και οι ενέργειες ενεργοποίησης διαφέρουν στις διαφορετικές φάσεις. Γενικά, βρέθηκε ότι η κάθε φάση έχει το δικό της δυναμικό αποτύπωμα: όσο πιο οργανωμένη είναι μία φάση, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ($E_\gamma > E_\beta > E_\alpha > E_{melt}$). Η γ -φάση με τη μεγαλύτερη οργάνωση έχει την πιο αργή δυναμική. Επιπλέον, η τροποποίηση των πόρων με trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-

perfluorooctyl) silane, ώστε να γίνουν υδρόφοβοι, έδειξε μείωση της διηλεκτρικής έντασης του μηχανισμού που σχετίζεται με τη διεπιφάνεια μεταξύ της κρυσταλλικής και της υγρής φάσης και μεγαλύτερες ενέργειες ενεργοποίησης. Και οι δύο παρατηρήσεις υποδηλώνουν καλύτερη οργάνωση που προκύπτει από τη δράση των επιφανειακά κατευθυνόμενων μορίων trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane.

Όσον αφορά τις άμορφες αλκοόλες, μελετήθηκε η δυναμική υπό περιορισμό τριών διαφορετικών μοριακών δομών: της 1-προπανόλης, της 2-αιθυλο-1-εξανόλης και της 4-μεθυλο-3-επτανόλης. Οι δύο πρώτες συμμετέχουν στο σχηματισμό γραμμικών υπερμοριακών διαμορφώσεων, ενώ η τελευταία σχηματίζει κυκλικές δομές μέσω υδρογονικών δεσμών. Το αποτύπωμα της διαφορετικής γεωμετρίας των υπερμοριακών δομών αντικατοπτρίζεται στην ένταση του μηχανισμού Debye, ο οποίος σχετίζεται με τη χαλάρωση των δεσμών υδρογόνου. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις συνδυάστηκαν με υπολογισμούς της θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας (density functional theory, DFT) της 1-προπανόλης απουσία περιορισμού, που εκτελέστηκαν από τον Δρ. Γ. Παπαμάκο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι υπερμοριακές δομές της 1-προπανόλης (γραμμικές ή κυκλικές) αποτελούνται από έως 5 επαναλαμβανόμενες μονάδες. Επίσης, βρέθηκε ότι οι κυκλικές διαμορφώσεις με μικρή διπολική ροπή (~ 2 D) είναι ενεργειακά προτιμητέες έναντι των γραμμικών δομών.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία έδειξε ότι όλοι οι μηχανισμοί χαλάρωσης επιταχύνονται υπό περιορισμό, ανεξάρτητα από τη μοριακή αρχιτεκτονική. Επίσης, υπό περιορισμό, ο μηχανισμός Debye στην 1-προπανόλη έγινε οιονεί-Debye, όπως και στις άλλες αλκοόλες. Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες στις οποίες "παγώνουν" οι μηχανισμοί οιονεί-Debye και α εμφάνισαν την εξάρτηση από τη διάμετρο των πόρων (d): $T_{D,g} = T_{D,g}^{bulk} - A/d^{1/2}$ και μειώθηκαν, αντίστοιχα, κατά 6.5 K και 13 K για την 1-προπανόλη, κατά 9.5 K και 19 K για τη 2-αιθυλο-1-εξανόλη και κατά 9 K και 23 K για την 4-μεθυλο-3-επτανόλη σε πόρους διαμέτρου 25 nm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επίδραση του περιορισμού είναι ισχυρότερη στις τελευταίες δομές. Μετά από τροποποίηση των πόρων με trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane ώστε να γίνουν υδρόφοβοι, η δυναμική βρέθηκε να είναι επίσης πιο γρήγορη από τη δυναμική απουσία περιορισμού, υποδηλώνοντας ότι η επιτάχυνση οφείλεται κυρίως στα φαινόμενα περιορισμού. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σημαντικά για εφαρμογές όπου προτιμάται η υγρή φάση, π.χ. στη βιολογία, κατά τη διαδικασία της κρυστοσύστασης βιολογικών υλικών.

Συνοψίζοντας, ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό, είναι το γεγονός ότι η δυναμική είναι ευαίσθητη ακόμη και υπό ασθενή περιορισμό (π.χ. σε πόρους διαμέτρου 400 και 100 nm), σε αντίθεση με τα υγρά που σχηματίζουν υάλους, όπου τέτοια φαινόμενα παρατηρούνται σε πιο μικρούς πόρους. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τον ανταγωνισμό μεταξύ του δικτύου

υδρογονικών δεσμών απουσία περιορισμού και των φαινομένων του περιορισμού και της καμπυλότητας των πόρων.

Τέλος, για να απαντήσουμε στο ερώτημα πώς η δυναμική του νερού επηρεάζεται από τον ισχυρό περιορισμό και να ελέγξουμε την πιθανότητα ύπαρξης δύο υγρών διαφορετικής πυκνότητας, μελετήθηκε η δυναμική του νερού σε πόρους UiO-66 με μέση διάμετρο ~ 0.8 nm. Οι συγκεκριμένοι πόροι, είναι με διαφορά οι μικρότεροι που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του νερού. Λόγω του μεγάλου λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο ($\sim 0.75 \text{ \AA}^{-1}$) οι πόροι UiO-66 κατέστησαν εφικτή τη μελέτη της δυναμικής του διεπιφανειακού νερού. Στις διηλεκτρικές καμπύλες, παρατηρήθηκαν δύο μηχανισμοί χαλάρωσης. Ο κυρίαρχος μηχανισμός αποδόθηκε στη χαλάρωση των μορίων του νερού στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων, ενώ ο πιο γρήγορος και αρκετά πιο ασθηνής μηχανισμός στη χαλάρωση των μορίων στο εσωτερικό των πόρων. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης του κυρίαρχου μηχανισμού εμφάνισαν δύο εξαρτήσεις Arrhenius, οι οποίες συγκλίνουν στη θερμοκρασία μετάβασης, $T_{cross} \sim 165$ K. Στην ίδια θερμοκρασία μεταβλήθηκαν επίσης οι θερμοκρασιακές εξαρτήσεις της διηλεκτρικής έντασης, καθώς και των παραμέτρων σχήματος του μηχανισμού. Η διαπλάτυνση του μηχανισμού από τις χαμηλότερες συχνότητες, καθώς προσεγγίστηκε η θερμοκρασία των 165 K κατά την ψύξη, υποδηλώνει μεγαλύτερη ετερογένεια του συστήματος, πιθανότατα λόγω της πιο αργής δυναμικής των διπόλων στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα των πόρων.

Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συγκρίθηκαν με βιβλιογραφικά δεδομένα για διαφορετικά μεγέθη των πόρων, για δισδιάστατο ή τρισδιάστατο περιορισμό. Σε όλες τις περιπτώσεις οι συχνότητες χαλάρωσης εμφάνισαν αλλαγή της θερμοκρασιακής τους εξάρτησης σε θερμοκρασία T_{cross} . Για θερμοκρασίες χαμηλότερες από την T_{cross} , οι συχνότητες περιγράφηκαν από την εξάρτηση Arrhenius, με ενέργεια ενεργοποίησης ~ 45 kJ/mol, ανεξάρτητα από το μέγεθος των πόρων. Από την εξαγωγή των συχνοτήτων σε χρόνο χαλάρωσης 100 s, προέκυψαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υάλου, οι οποίες κυμαίνονταν κοντά στη τιμή του LDL. Στην περίπτωση του UiO-66, η θερμοκρασία υάλου βρέθηκε ανάμεσα στις τιμές LDL, HDL, υποδηλώνοντας ίσως την αλλαγή της μοριακής διάταξης του νερού υπό πολύ ισχυρό περιορισμό, με αύξηση της πυκνότητάς του στο διεπιφανειακό στρώμα. Επίσης, στην παρούσα μελέτη δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης, T_{cross} , από το μέγεθος των πόρων, υποδηλώνοντας ότι το σενάριο που προτάθηκε για την εξήγηση της θερμοκρασιακής αλλαγής με φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους δεν είναι σωστό.

Ειδικότερα, συγκριτικά με τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα MFU-4l-HCOO μεγαλύτερης διαμέτρου (~ 1.9 nm), που παρέχουν επίσης περιορισμό σε τρεις διαστάσεις, η δυναμική του νερού στους πόρους UiO-66 ήταν ~ 1.3 τάξεις μεγέθους πιο γρήγορη. Ωστόσο η ερμηνεία της

μεγάλης επιτάχυνσης δεν είναι προφανής. Μια πιθανή εξήγηση (προς περαιτέρω διερεύνηση) είναι ότι η γρηγορότερη δυναμική μπορεί να οφείλεται σε μερική κατάρρευση του δικτύου των υδρογονικών δεσμών. Τέλος, ο πιο ισχυρός περιορισμός στους πόρους UiO-66 οδήγησε σε διαπλάτυνση του κυρίαρχου μηχανισμού, πιθανότατα λόγω της μεγαλύτερης ετερογένειας των διπόλων που προκαλείται από την αύξηση του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο των πόρων.

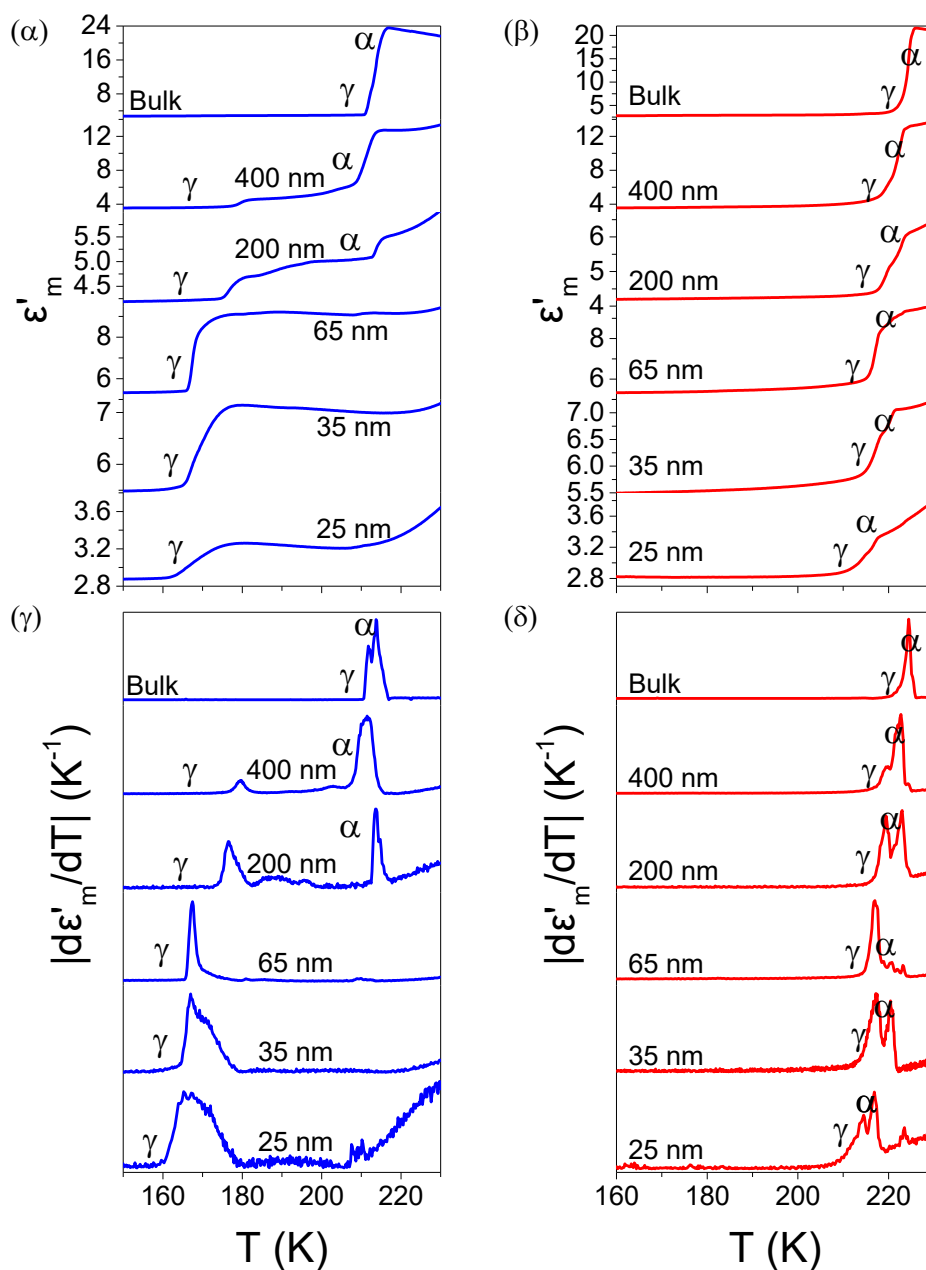
Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης εκτός από ακαδημαϊκό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Για παράδειγμα οι μικρότερες κρυσταλλικές *n*-αλκοόλες υπό περιορισμό θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογές σε νανο-διατάξεις, για αποθήκευση θερμικής ενέργειας. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υγρή φάση και εμφανίζουν μεγαλύτερη μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη συγκριτικά με τα *n*-αλκάνια. Ενδεικτικά, η 1-επτανόλη τήκεται κάτω από τους 240 K και έχει μεγαλύτερη μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη ($186 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) από το 1-οκτάνιο ($180 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Η 1-οκτανόλη έχει ακόμη μεγαλύτερη μεταβολή ενθαλπίας κατά την τήξη ($195 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) από το 1-οκτάνιο. Επιπλέον, ο περιορισμός των *n*-αλκοολών σε πόρους με διάμετρο $\sim 200 \text{ nm}$ διατηρεί σε μεγάλο βαθμό τη μεταβολή ενθαλπίας κατά την τήξη ενώ μετατοπίζει την κρυστάλλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σε αυτή την κατεύθυνση είναι σημαντική η γνώση των διαγραμμάτων ισοροπίας φάσεων.

Τέλος, η μελέτη των άμορφων συστημάτων (αλκοολών και νερού) έδειξε ότι ο περιορισμός επιταχύνει σημαντικά τη δυναμική τους. Κατά συνέπεια, οι θερμοκρασίες στις οποίες παγώνουν οι μηχανισμοί κίνησης μειώνονται δραστικά. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για το νερό που παρουσιάζει μεγάλη υπόψυξη υπό περιορισμό. Η συγκεκριμένη γνώση μπορεί να βρει εφαρμογές σε ευρύ πεδίο επιστημών όπου προτιμάται η υγρή φάση (από τη βιολογία και την κρυσταλλοποίηση βιολογικών υλικών μέχρι και την επιστήμη των κατασκευαστικών υλικών και επιφανειών με αντιπαγωτικές ιδιότητες).

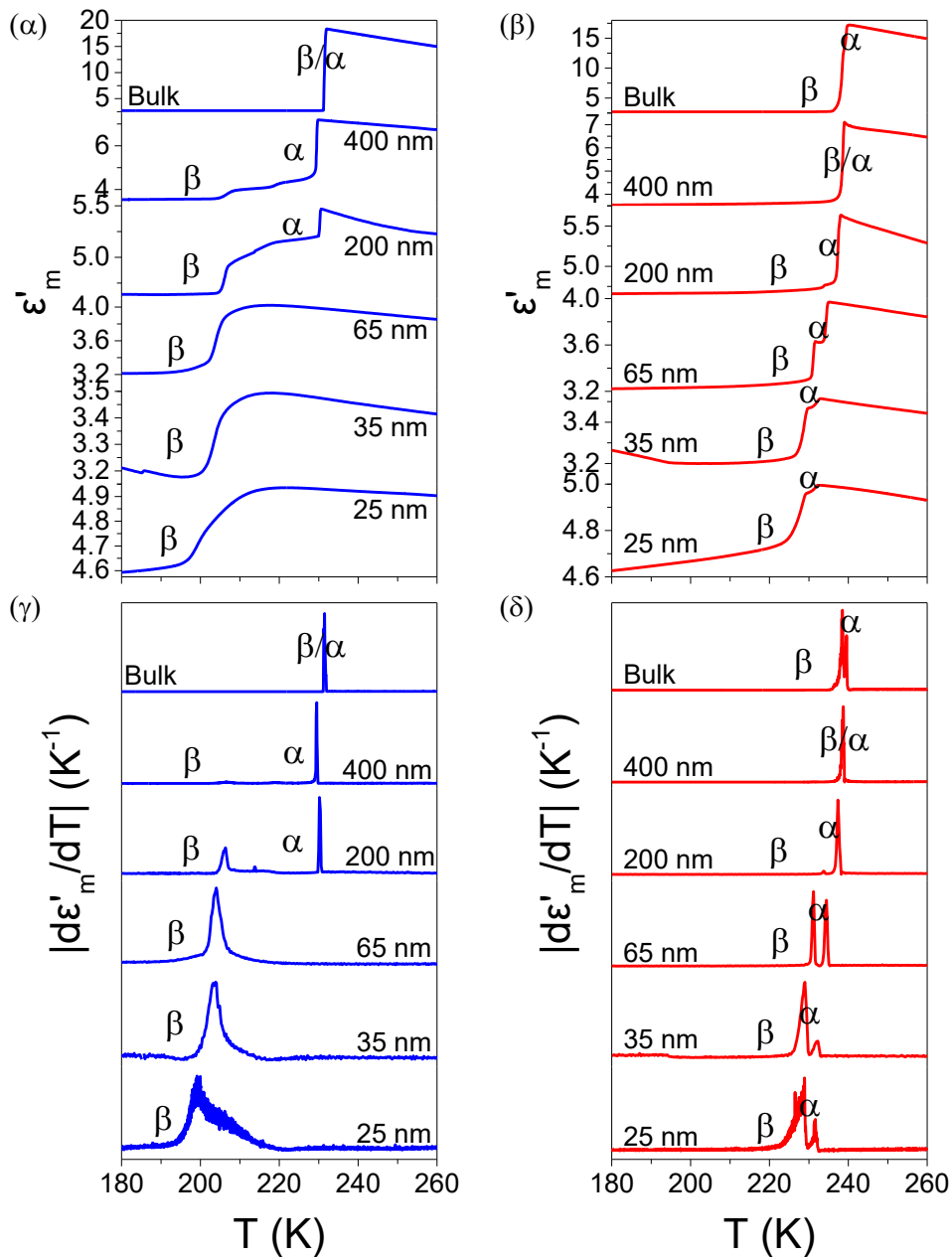
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πολυμορφισμός των κρυσταλλικών αλκοολών υπό περιορισμό

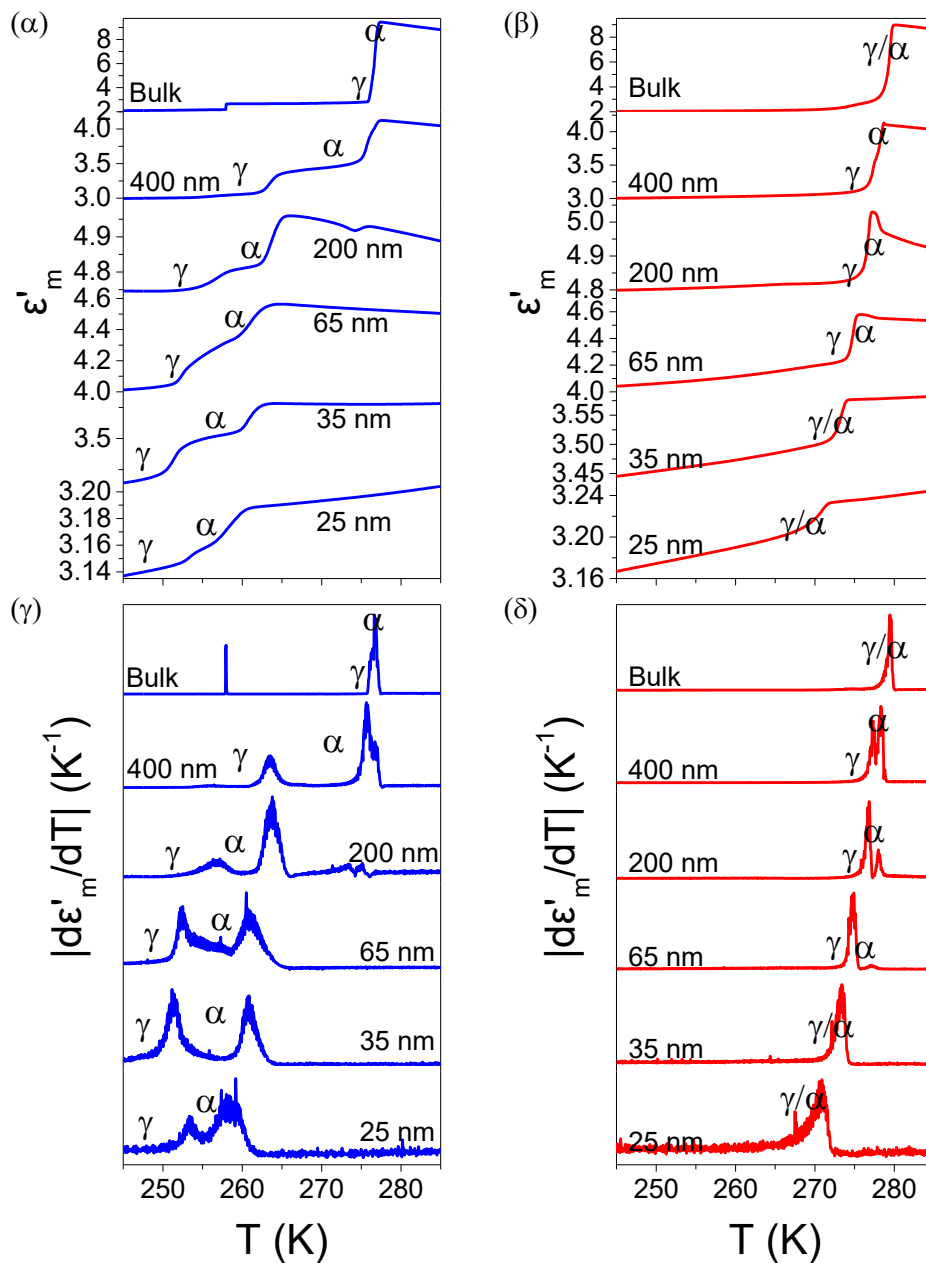
Ισόχρονες μετρήσεις



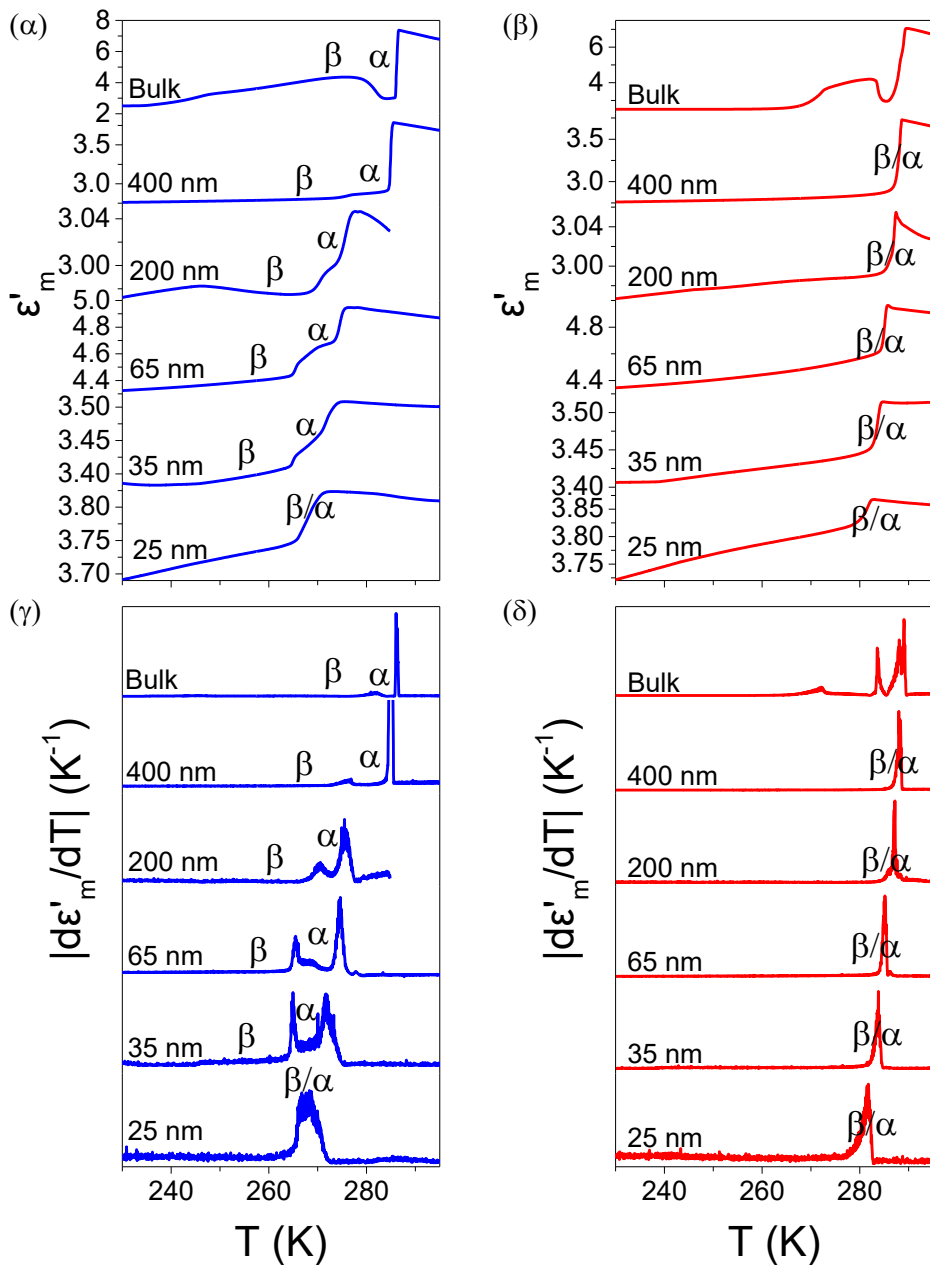
Σχήμα Π.1. Διηλεκτρική διαπερατότητα (α , β) και η αντίστοιχη παράγωγος ως προς τη θερμοκρασία (γ , δ) της 1-εξανόλης κατά την ψύξη (μπλε γραμμές) και τη θέρμανση (κόκκινες γραμμές) σε συχνότητα 1 kHz, με ρυθμό 2 K·min⁻¹.



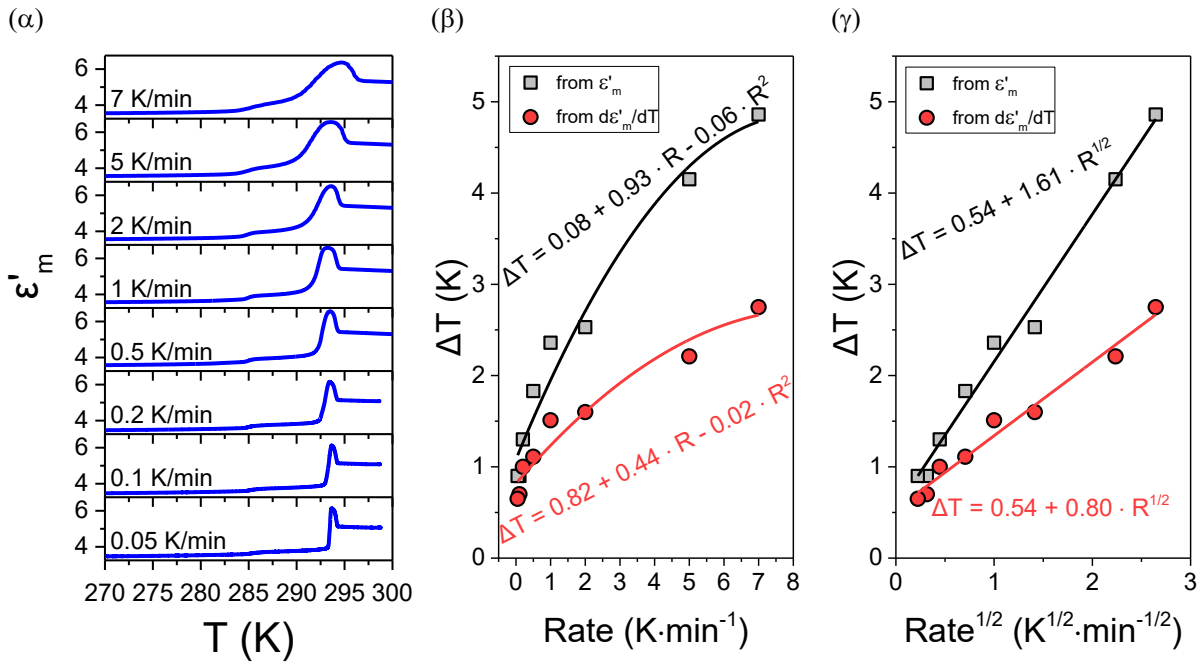
Σχήμα Π.2. Διηλεκτρική διαπερατότητα (α , β) και η αντίστοιχη παράγωγος ως προς τη θερμοκρασία (γ , δ) της 1-επιταξίας κατά την ψύξη (μπλε γραμμές) και τη θέρμανση (κόκκινες γραμμές) σε συχνότητα 0.1 MHz, με ρυθμό 2 K·min⁻¹.



Σχήμα Π.3. Διηλεκτρική διαπερατότητα (α, β) και η αντίστοιχη παράγωγος ως προς τη θερμοκρασία (γ, δ) της 1-δεκανόλης κατά την ψύξη (μπλε γραμμές) και τη θέρμανση (κόκκινες γραμμές) σε συχνότητα 0.1 MHz, με ρυθμό 2 K·min⁻¹.



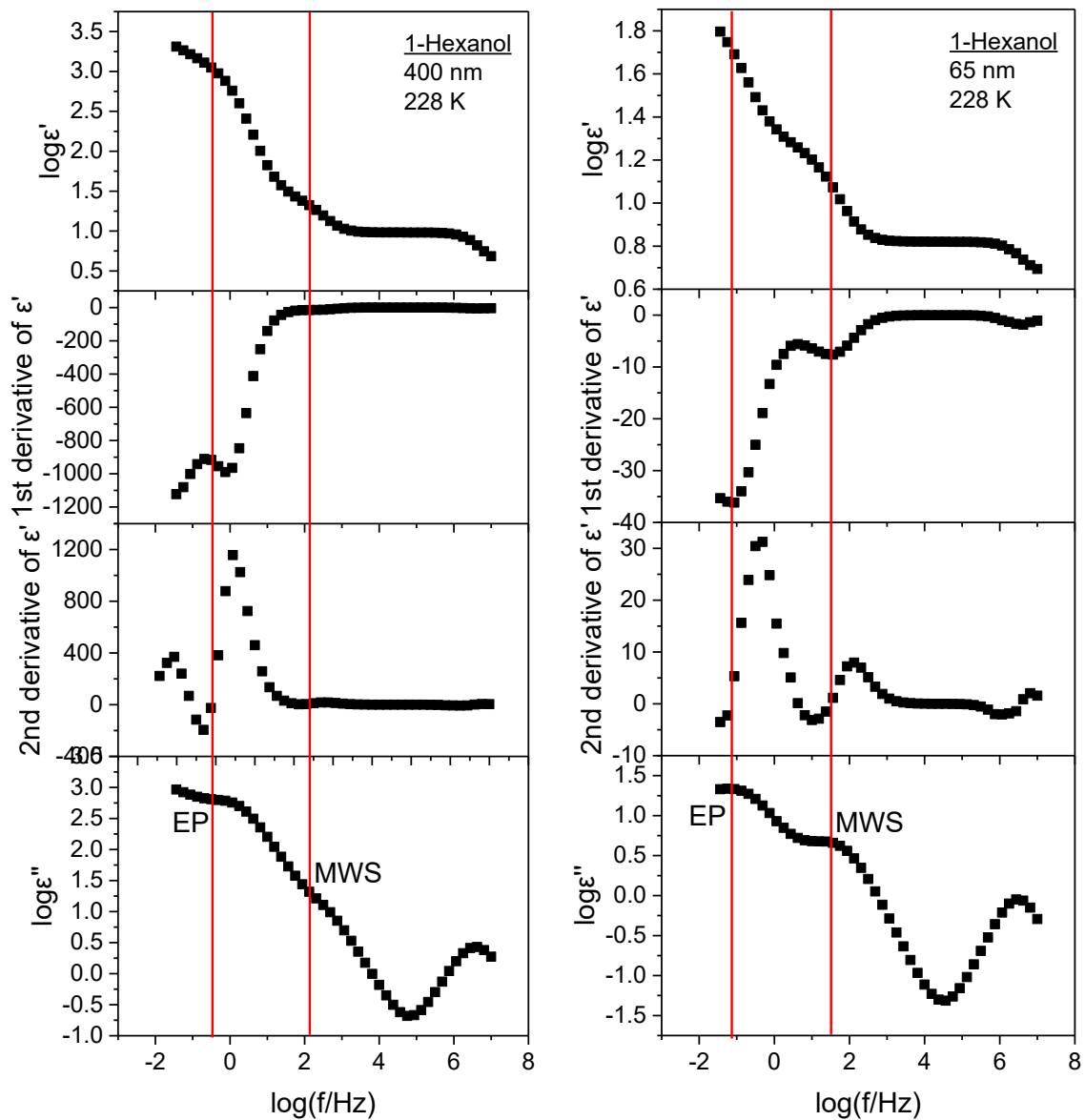
Σχήμα Π.4. Διηλεκτρική διαπερατότητα (α , β) και η αντίστοιχη παράγωγος ως προς τη θερμοκρασία (γ , δ) της 1-ενδεκανόλης κατά την ψύξη (μπλε γραμμές) και τη θέρμανση (κόκκινες γραμμές) σε συχνότητα 0.1 MHz, με ρυθμό 2 K·min⁻¹.



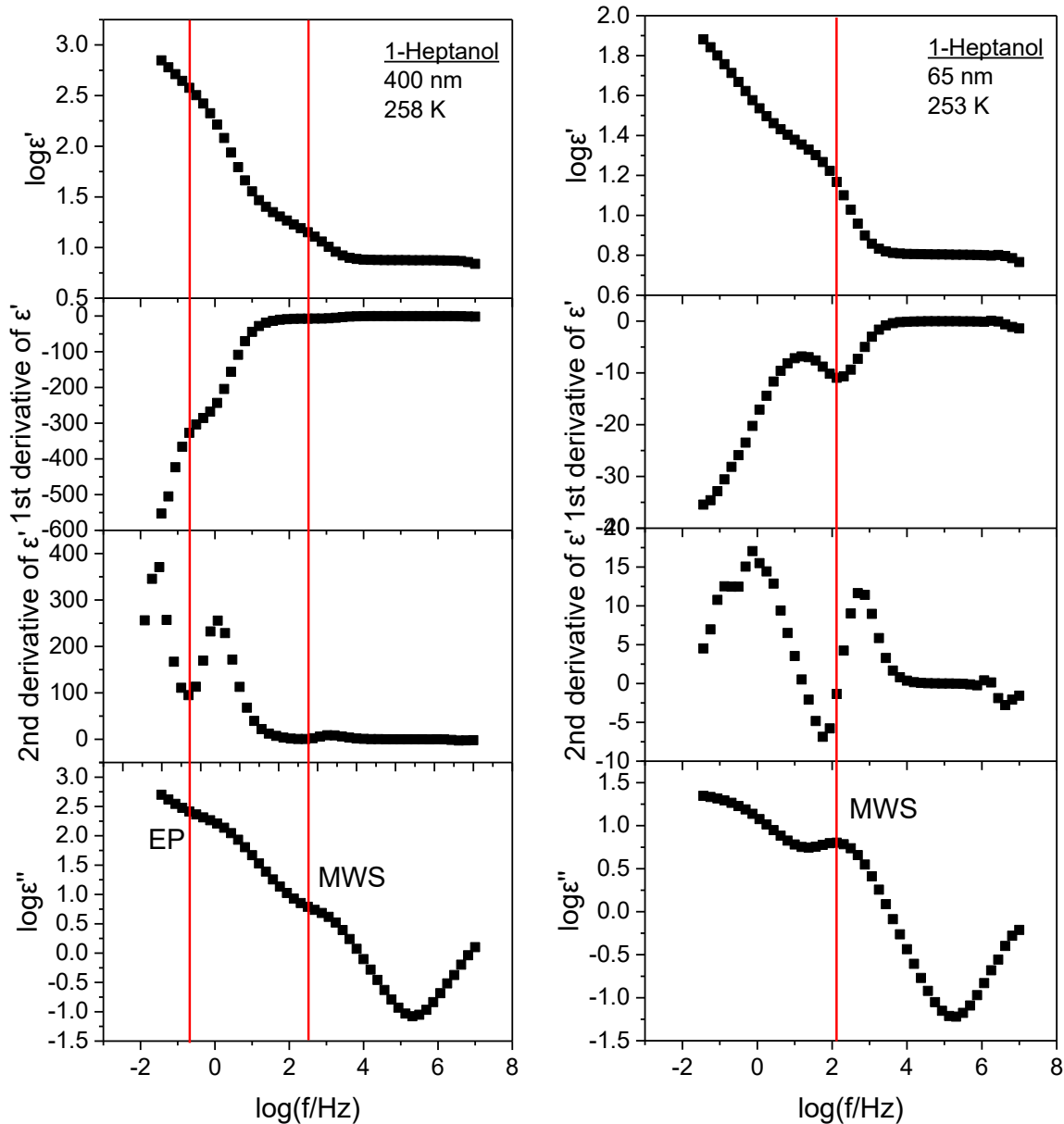
Σχήμα Π.5. (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας της 1-δωδεκανόλης υπό περιορισμό σε πόρους αλουμίνας με διάμετρο 400 nm για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. (β) Θερμοκρασιακό εύρος, ΔT , της νηματικής φάσης συναρτήσεως του ρυθμού ψύξης. Το ΔT προέκυψε είτε από το εύρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας με σχήμα καμπάνας είτε από το εύρος της πρώτης παραγώγου της ως προς τη θερμοκρασία. (γ) Θερμοκρασιακό εύρος της νηματικής φάσης συναρτήσεως της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού ψύξης.

Το θερμοκρασιακό εύρος της νηματικής φάσης μελετήθηκε για την 1-δωδεκανόλη υπό περιορισμό σε πόρους με διάμετρο 400 nm για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Το θερμοκρασιακό εύρος, ΔT , της νηματικής φάσης (το οποίο προέκυψε είτε απευθείας από το εύρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας είτε από το εύρος της πρώτης παραγώγου της ως προς τη θερμοκρασία) μειώνεται με τη μείωση του ρυθμού ψύξης. Ωστόσο, η νηματική φάση παραμένει σταθερή ακόμη και υπό ημι-στατικές συνθήκες (π.χ. στο όριο του ρυθμού $\rightarrow 0$). Το θερμοκρασιακό εύρος της νηματικής φάσης μπορεί να παραμετροποιηθεί από μια πολυωνυμική συνάρτηση του ίδιου του ρυθμού ψύξης είτε από γραμμική εξάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμού.

Ισόθερμες μετρήσεις



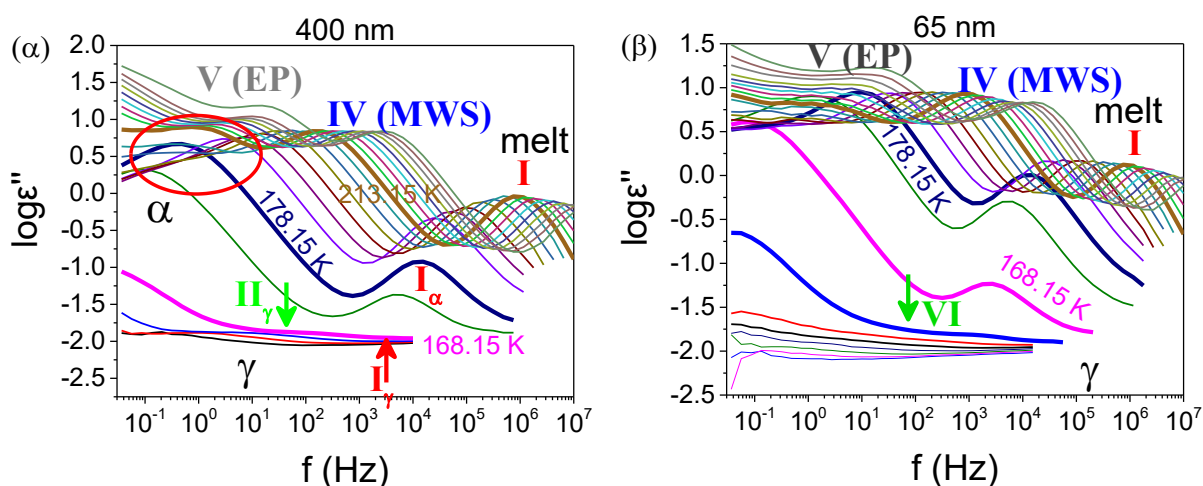
Σχήμα Π.6. Χαρακτηριστικές συχνότητες των φαινομένων πόλωσης: f_{EP} και f_{MWS} , όπως προκύπτουν από το ϵ' , την πρώτη παράγωγο του ϵ' , τη δεύτερη παράγωγο του ϵ' , και το $\log \epsilon''$ για την 1-εξανόλη σε πόρους με διαμέτρους 400 nm (αριστερά) και 65 nm (δεξιά), στη θερμοκρασία των 228 K.



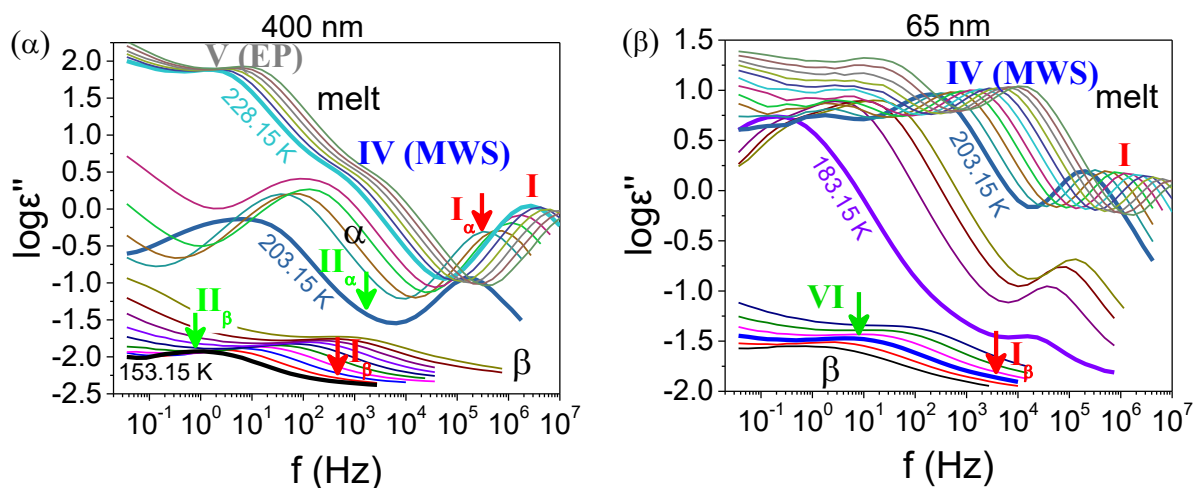
Σχήμα Π.7. Χαρακτηριστικές συχνότητες των φαινομένων πόλωσης: f_{EP} και f_{MWS} , όπως προκύπτουν από το ϵ' , την πρώτη παράγωγο του ϵ' , τη δεύτερη παράγωγο του ϵ' , και το $\log \epsilon''$ για την 1-επτανόλη σε πόρους με διαμέτρους 400 nm (αριστερά) και 65 nm (δεξιά), στις θερμοκρασίες των 258 K και 253 K, αντίστοιχα.

Επίδραση της τροποποίησης της επιφάνειας των πόρων

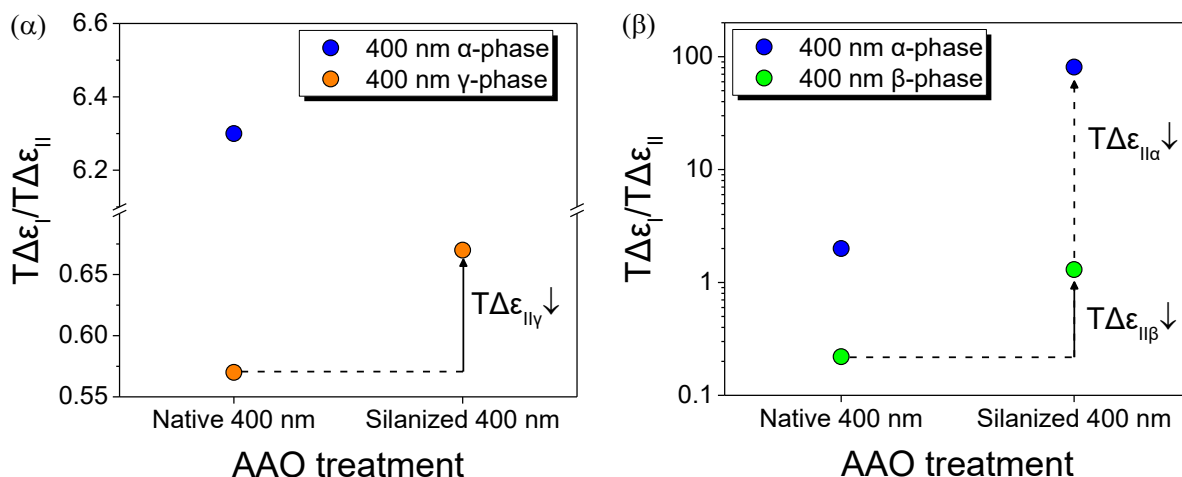
Για τη μελέτη της επίδρασης της τροποποίησης της επιφάνειας των πόρων αλουμίνιας, οι πόροι τροποποιήθηκαν με trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane. Οι καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 1-εξανόλης και της 1-επτανόλης απεικονίζονται στο Σχήμα Π.8 και στο Σχήμα Π.9, αντίστοιχα. Γενικά, εμφανίζουν τους ίδιους μηχανισμούς χαλάρωσης όπως στους μη τροποποιημένους πόρους, αλλά με διαφορετικές διηλεκτρικές εντάσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση στη διηλεκτρική ένταση των μηχανισμών I_{α} στους τροποποιημένους (υδρόφοβους) πόρους (Σχήμα Π.10). Επίσης, οι ενέργειες ενεργοποίησης των μηχανισμών I_{α} , I_{β} , I_{γ} αυξήθηκαν, αντίστοιχα, κατά ~ 21 %, ~ 5% και ~ 23% συγκριτικά με τους μη τροποποιημένους πόρους. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει πιο αργή κίνηση των μορίων των αλκοολών, τα οποία προσανατολίζονται από τη δράση των επιφανειακά κατευθυνόμενων μορίων trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane.



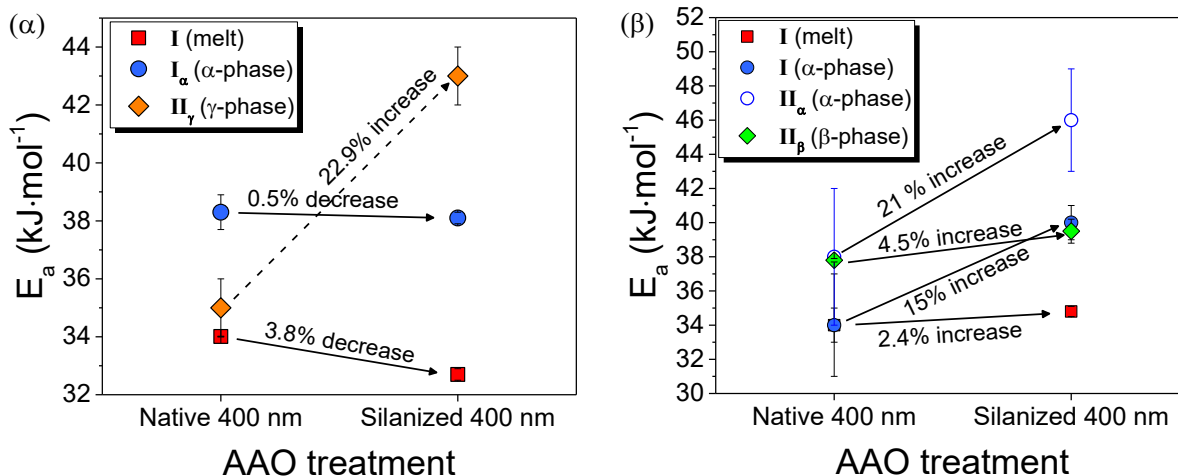
Σχήμα Π.8. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 1-εξανόλης σε τροποποιημένους (υδρόφοβους) πόρους αλουμίνιας με διαμέτρους 400 nm (α) και 65 nm (β) κατά την ψύξη, με θερμοκρασιακό βήμα 5 K. Η α -φάση εμφανίζεται μόνο στους πόρους 400 nm για μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή. Στους πόρους με διάμετρο 65 nm η α -φάση απουσιάζει και η υγρή 1-εξανόλη κρυσταλλώνεται απευθείας στη γ -φάση. Τα λατινικά και ελληνικά γράμματα υποδεικνύουν, αντίστοιχα, τους διαφορετικούς μηχανισμούς χαλάρωσης και τις κρυσταλλικές φάσεις.



Σχήμα Π.9. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 1-επτανόλης σε τροποποιημένους (υδρόφοβους) πόρους αλουμίνας με διαμέτρους 400 nm (α) και 65 nm (β) κατά την ψύξη, με θερμοκρασιακό βήμα 5 K. Η α-φάση εμφανίζεται μόνο στους πόρους 400 nm για μεγάλη θερμοκρασιακή περιοχή. Στους πόρους με διάμετρο 65 nm η α-φάση απουσιάζει και η υγρή 1-επτανόλη κρυσταλλώνεται απευθείας και σταδιακά στη β-φάση. Οι διαφορετικοί μηχανισμοί χαλάρωσης και οι κρυσταλλικές φάσεις υποδεικνύονται, αντίστοιχα, από τα λατινικά και ελληνικά γράμματα.



Σχήμα Π.10. Ο λόγος της διηλεκτρικής έντασης του μηχανισμού I ως προς την ένταση του μηχανισμού II_x ($x = \alpha, \beta, \gamma$ για τις αντίστοιχες φάσεις) της 1-εξανόλης (α) και 1-επτανόλης (β) συναρτήσει της τροποποίησης της επιφάνειας των πόρων.



Σχήμα Π.11. Ενέργειες ενεργοποίησης των μηχανισμών I και II_x ($x = \alpha, \beta, \gamma$ για τις αντίστοιχες φάσεις) της 1-εξανόλης (α) και της 1-επτανόλης (β) ως συνάρτηση της τροποποίησης της επιφάνειας των πόρων.

Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική άμορφων αλκοολών

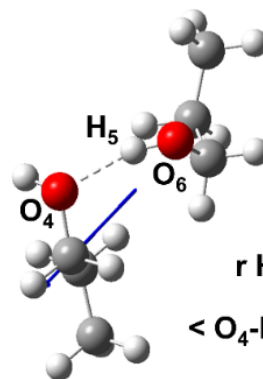
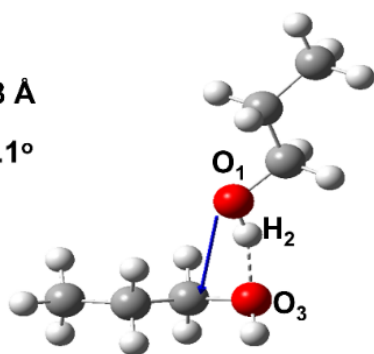
Υπολογισμοί DFT

Dimer

B2PLYPD3/aug-cc-pVDZ

$$r_{\text{H}_2\text{-O}_3} = 1.88 \text{ \AA}$$

$$\angle \text{O}_1\text{-H}_2\text{-O}_3 = 165.1^\circ$$



$$r_{\text{H}_5\text{-O}_4} = 1.91 \text{ \AA}$$

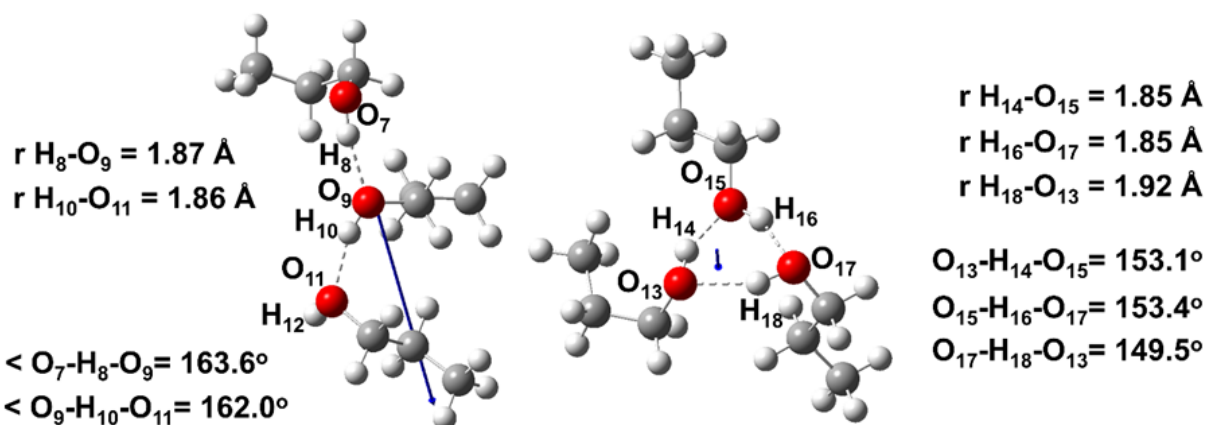
$$\angle \text{O}_4\text{-H}_5\text{-O}_6 = 164.6^\circ$$

Interacting Conformers	1-2	2-4
Dipole Moment (Debye)	2.1	4.0
E_{rel} (kcal·mol ⁻¹)	0.0	0.6

Σχήμα Π.12. Αναπαράσταση των βελτιστοποιημένων διαμορφώσεων των διμερών της 1-προπανόλης με την ελάχιστη (αριστερά) και τη μέγιστη (δεξιά) διπολική ροπή (Debye), του επιπέδου θεωρίας και της βάσης δεδομένων, των αποστάσεων και των γωνιών των δεσμών υδρογόνου, των σχετικών ενεργειών E_{rel} (kcal·mol⁻¹), των αλληλεπιδρώντων μονομερών και των διπολικών ροπών (μπλε βέλη).

Trimer

ω -B97X-D/aug-cc-pVDZ

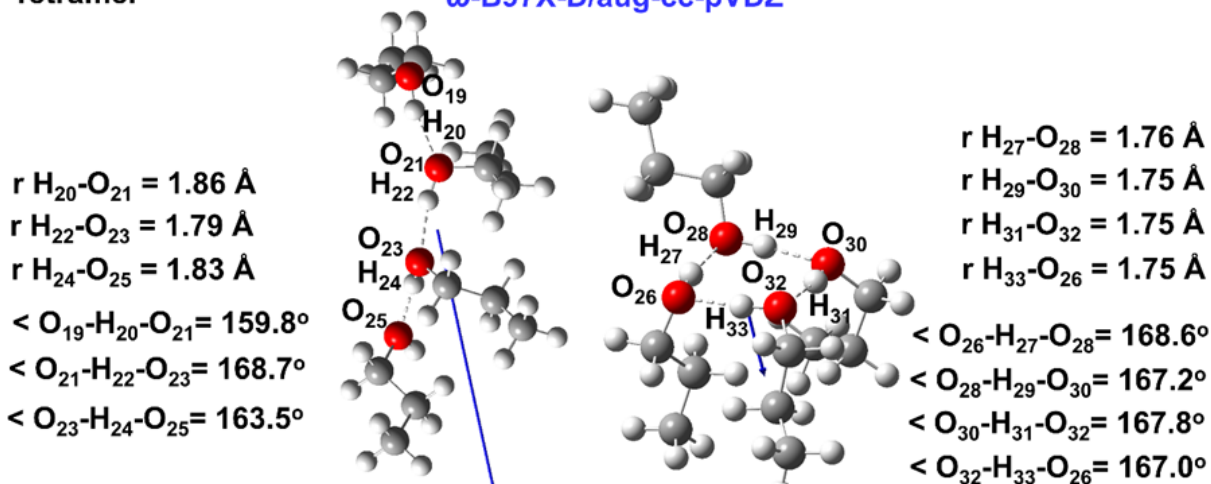


Interacting Conformers	2-4-2	1-2-3
Dipole Moment (Debye)	6.3	1.5
E_{rel} (kcal·mol ⁻¹)	3.9	0.0

Σχήμα Π.13. Αναπαράσταση των βελτιστοποιημένων διαμορφώσεων των *τριμερών* της 1-προπανόλης με τη μέγιστη (αριστερά) και την ελάχιστη (δεξιά) διπολική ροπή (Debye), του επιπέδου θεωρίας και της βάσης δεδομένων, των αποστάσεων και των γωνιών των δεσμών υδρογόνου, των σχετικών ενεργειών E_{rel} (kcal·mol⁻¹), των αλληλεπιδρώντων μονομερών και των διπολικών ροπών (μπλε βέλη).

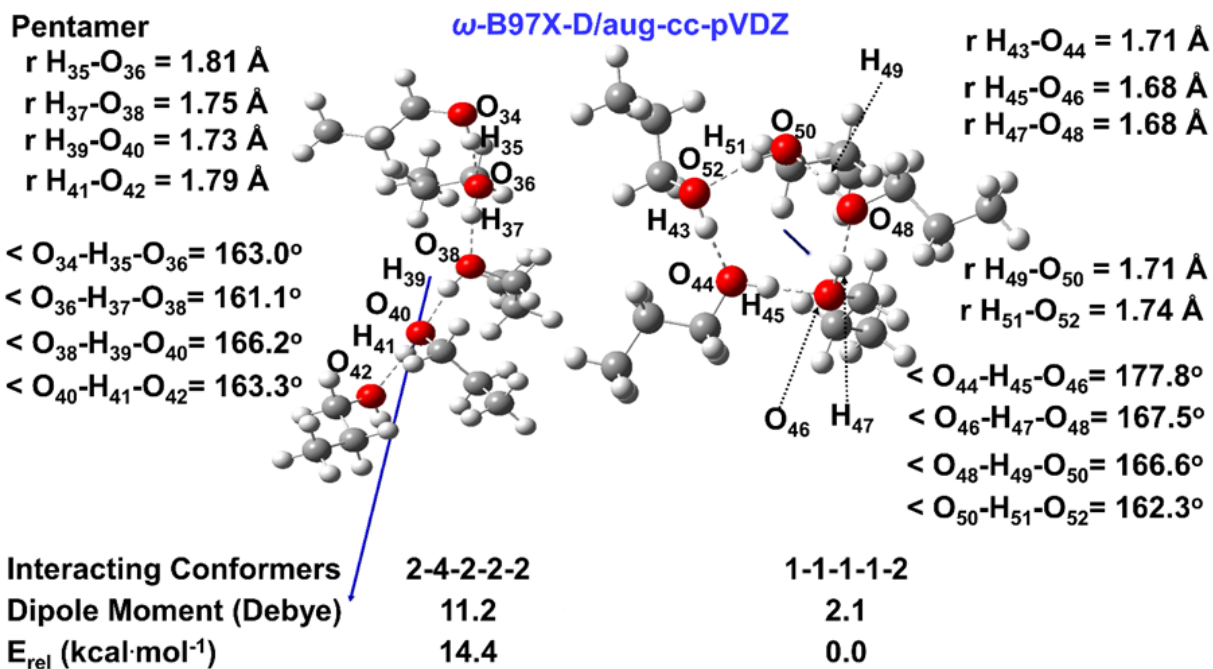
Tetramer

ω -B97X-D/aug-cc-pVDZ

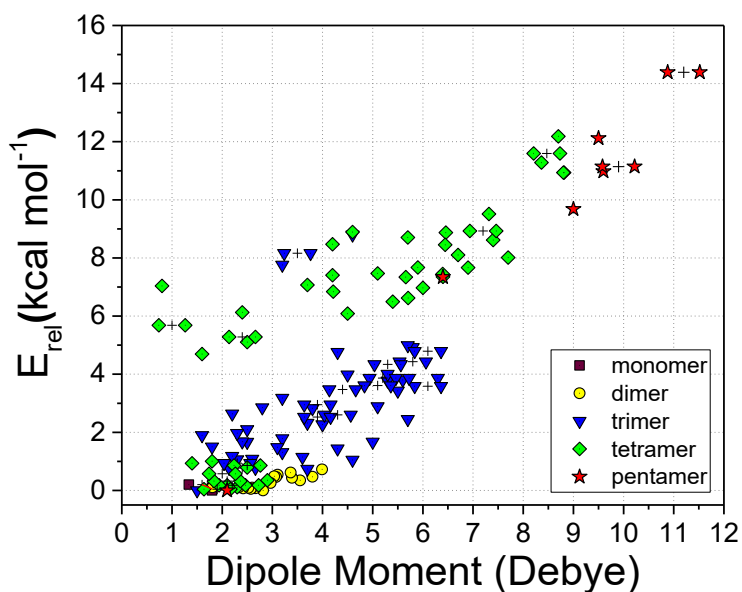


Interacting Conformers	2-4-2-2	2-4-2-1
Dipole Moment (Debye)	8.8	1.8
E_{rel} (kcal·mol ⁻¹)	10.8	1.0

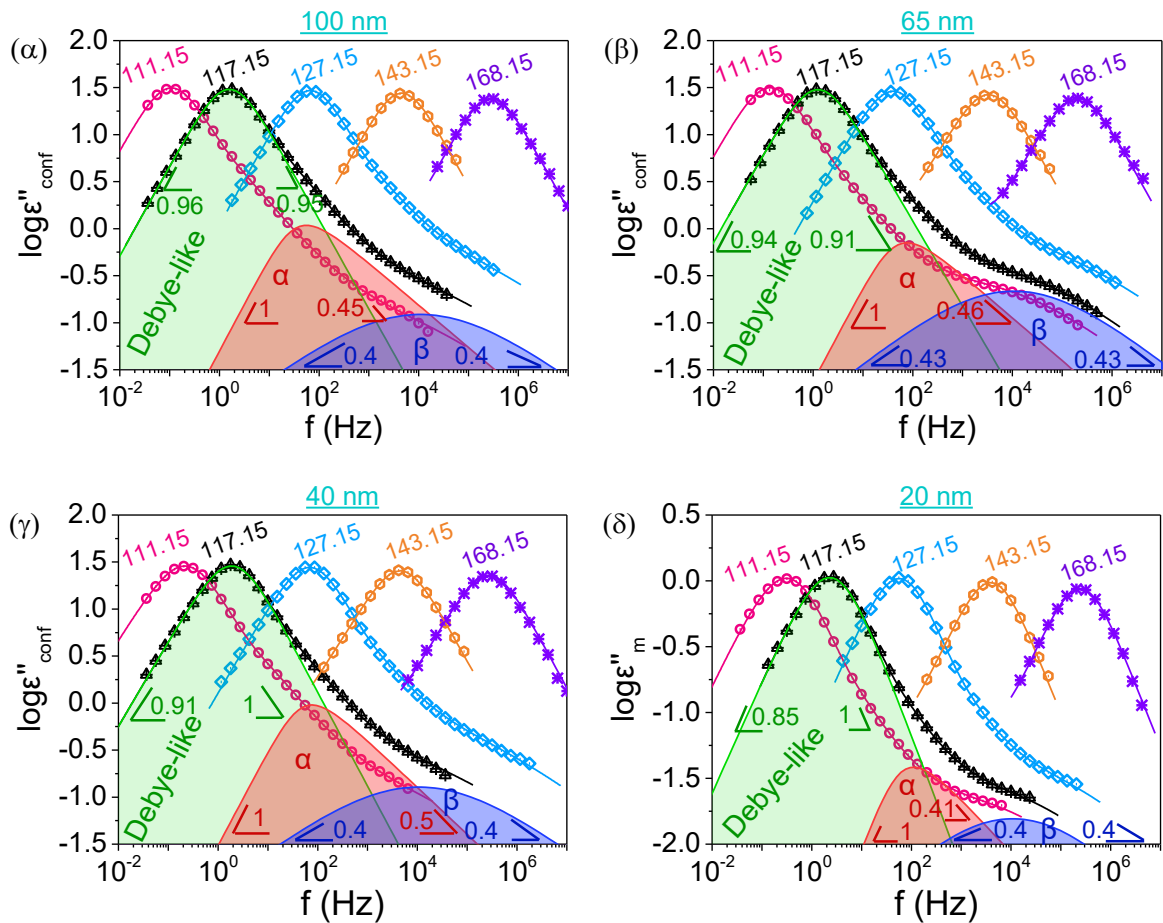
Σχήμα Π.14. Βελτιστοποιημένες διαμορφώσεις των *τετραμερών* της 1-προπανόλης με τη μέγιστη διπολική ροπή (αριστερά) και μία από τις ελάχιστες διπολικές ροπές (κυκλική δομή, δεξιά), δομικά/ενεργειακά δεδομένα και οι αντίστοιχες διπολικές ροπές.



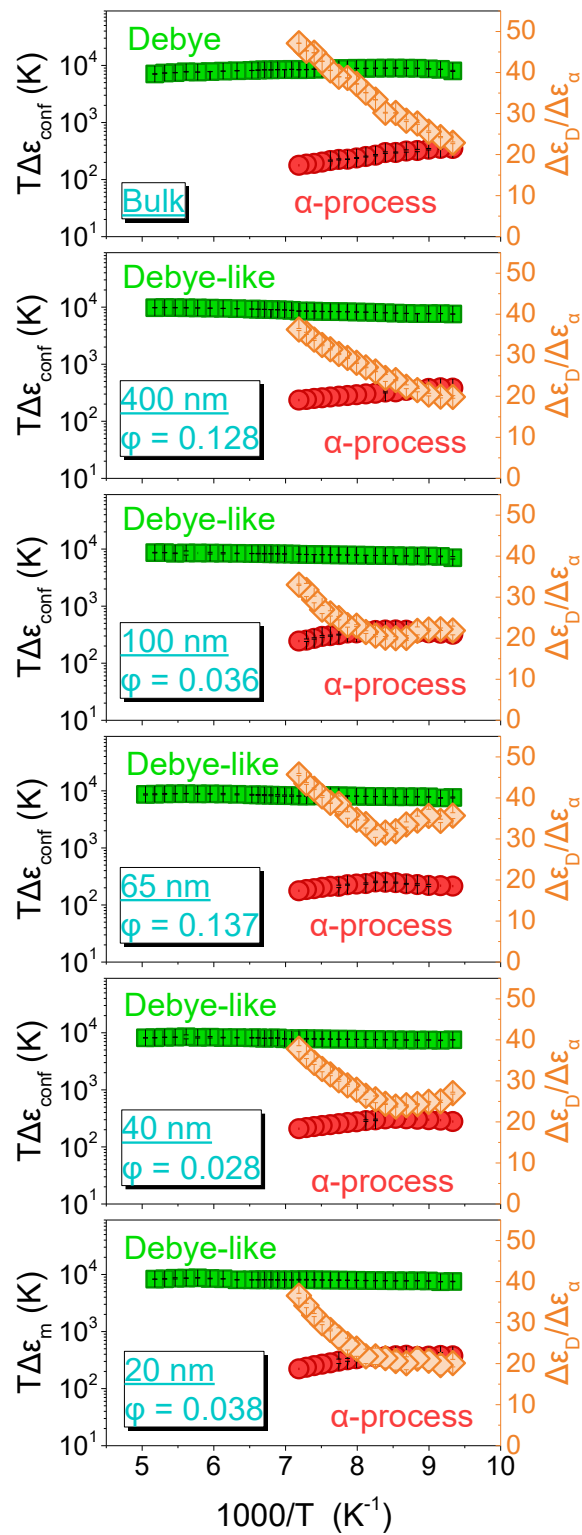
Σχήμα Π.15. Βελτιστοποιημένες διαμορφώσεις των πενταμερών της 1-προπανόλης με τη μέγιστη διπολική ροπή (αριστερά) και μία από τις ελάχιστες διπολικές ροπές (κυκλική δομή, δεξιά), δομικά/ενεργειακά δεδομένα και οι αντίστοιχες διπολικές ροπές.



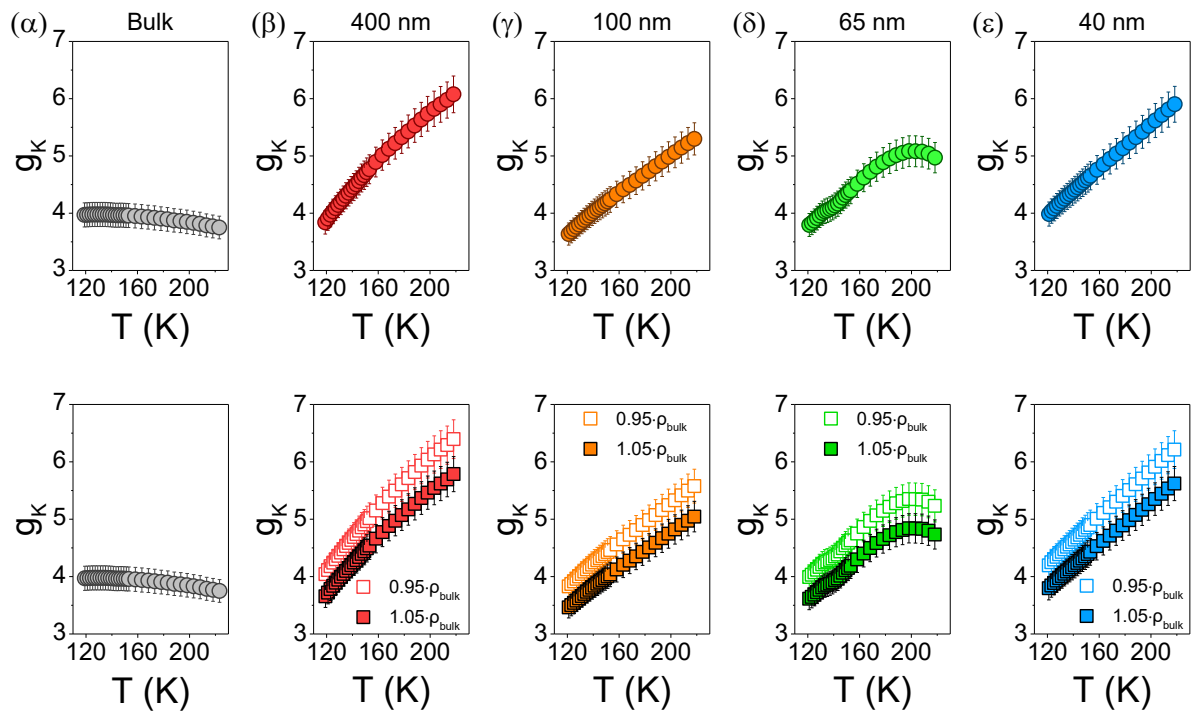
Σχήμα Π.16. Σχετικές ενέργειες και διπολικές ροπές όλων των δομών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία συναρτήσει του αριθμού των επαναλαμβανόμενων μονάδων.



Σχήμα Π.17. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 1-προπανόλης υπό περιορισμό σε πόρους με διαμέτρους 100 nm (α), 65 nm (β), 40 nm (γ) και 20 nm (δ) σε επιλεγμένες θερμοκρασίες: 111.15 K, 117.15 K, 127.15 K, 143.15 K, 168.15 K, που υποδεικνύονται από διαφορετικά σύμβολα και χρώματα. Οι καμπύλες για διαμέτρους 100 nm, 65 nm και 40 nm διορθώθηκαν με το πορώδες, ϕ , ενώ για τα 20 nm είναι οι μετρημένες. Οι αντίστοιχες συνεχείς γραμμές είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων στο άθροισμα τριών εξισώσεων Havriliak – Negami. Οι συνιστώσες με πράσινο, κόκκινο και μπλε χρώμα αντιστοιχούν στους μηχανισμούς οιονεί-Debye, α και β , σε θερμοκρασία 117.15 K. Οι παράμετροι σχήματος των τριών μηχανισμών σε αυτή τη θερμοκρασία υποδεικνύονται από τις κλίσεις στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες.



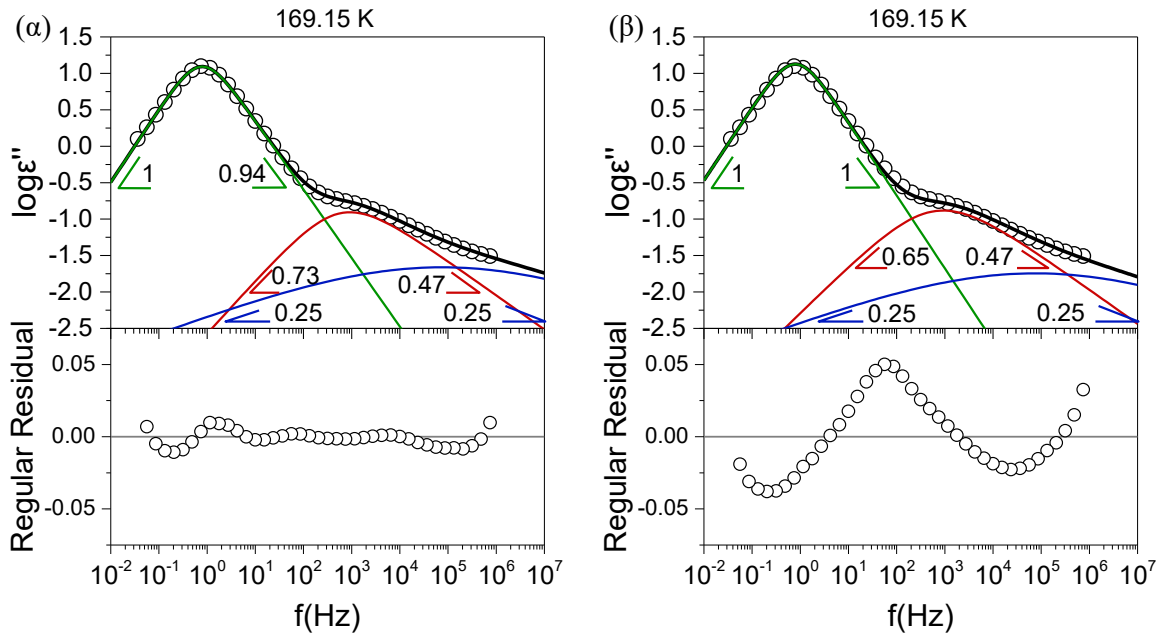
Σχήμα Π.18. Διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού ιονεί-Debye (πράσινα τετράγωνα) και του α -μηχανισμού (κόκκινοι κύκλοι) για την καθαρή (πάνω) και υπό περιορισμό 1-προπανόλη. Ο δεξιός άξονας (πορτοκαλί ρόμβοι) παρουσιάζει το λόγο της διηλεκτρικής έντασης του μηχανισμού ιονεί-Debye προς την ένταση του α -μηχανισμού.



Σχήμα Π.19. Παράγοντας Kirkwood/Fröhlich, g_K , για τη καθαρή (α) και υπό περιορισμό 1-προπανόλη σε πόρους με διαμέτρους 400 nm (β), 100 nm (γ), 65 nm (δ), και 40 nm (ε). (πάνω) Για τον υπολογισμό του g_K , χρησιμοποιήθηκαν θερμοκρασιακά εξαρτώμενες τιμές για το δείκτη διάθλασης και την πυκνότητα της 1-προπανόλης. Ο δείκτης διάθλασης και η πυκνότητα της 1-προπανόλης ελήφθησαν, αντίστοιχα, από γραμμική και εκθετική ($\rho = \rho_0 e^{-a(T-T_0)}$, όπου a είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής της 1-προπανόλης) εξαγωγή στις χαμηλές θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες τιμές στις υψηλότερες θερμοκρασίες που δίνονται στη βιβλιογραφία.¹ (κάτω) Ο παράγοντας g_K για την 1-προπανόλη που υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας ως πυκνότητα το 95% (άδεια τετράγωνα) ή το 105% (γεμάτα τετράγωνα) της πυκνότητας απουσία περιορισμού. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του g_K είναι διαφορετική στην καθαρή και υπό περιορισμό 1-προπανόλη.

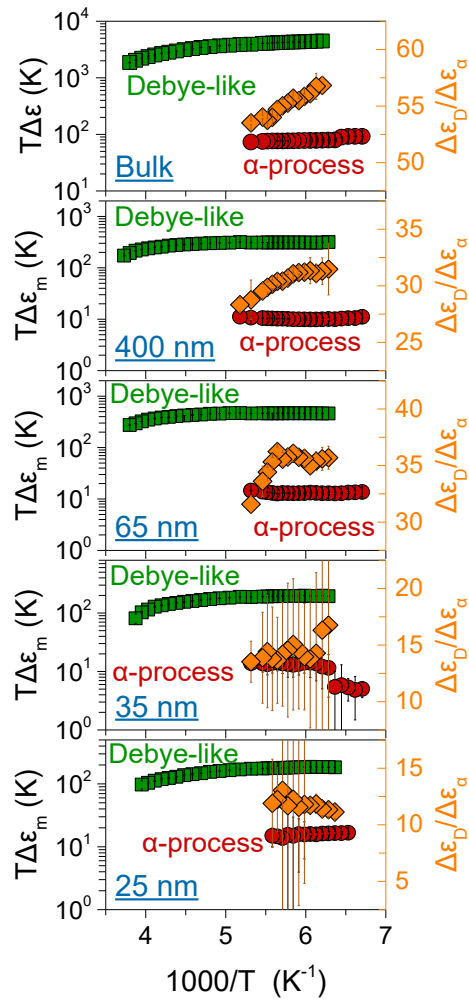
Το g_K εμφανίζει διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση υπό περιορισμό. Στην καθαρή 1-προπανόλη μειώνεται, ενώ υπό περιορισμό αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση του g_K οφείλεται στη διαφορετική εξάρτηση του ϵ'_s από τη θερμοκρασία, για την καθαρή και υπό περιορισμό 1-προπανόλη. Απουσία περιορισμού, η μείωση της διηλεκτρικής διαπερατότητας με τη θερμοκρασία είναι πιο ισχυρή σε σχέση με εκείνη υπό περιορισμό (στο θερμοκρασιακό εύρος από 119 έως 218 K, το ϵ'_s μειώνεται από 81.6 σε 36.5, ενώ σε πόρους διαμέτρου 400 nm και για το ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, το ϵ'_s μειώνεται από 79.0 σε 58.1). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη συσχετισμένων διπόλων στην επιφάνεια των πόρων στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Για τη διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση του g_K υπό περιορισμό δεν ευθύνονται οι αλλαγές της πυκνότητας. Η εξάρτηση $g_K(T)$ εκτιμήθηκε για πυκνότητα μεγαλύτερη και μικρότερη κατά 5% από την πυκνότητα απουσία περιορισμού και τα αποτελέσματα απεικονίζονται επίσης στο Σχήμα Π.19. Είναι

εμφανές ότι ακόμη και μια αλλαγή πυκνότητας 5% δεν μπορεί να εξηγήσει τη διαφορετική εξάρτηση $g_K(T)$ υπό περιορισμό.

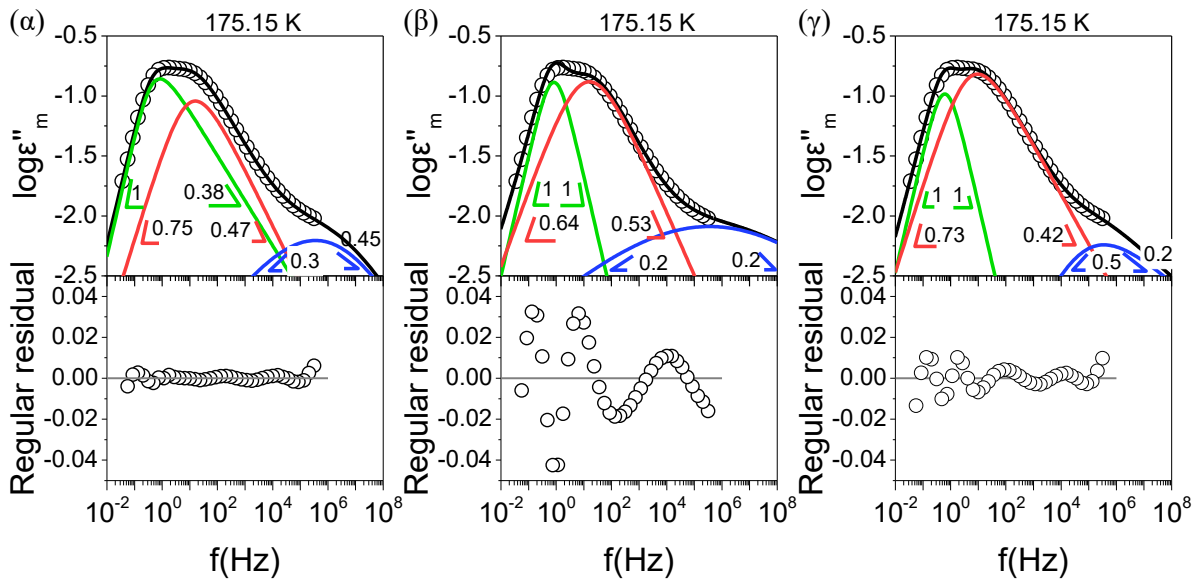


Σχήμα Π.20. (πάνω) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 2-αιθυλο-1-εξανόλης απουσία περιορισμού στους 169.15 K, για δύο διαφορετικές διαδικασίες προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων όσον αφορά τις παραμέτρους σχήματος (οι οποίες υποδεικνύονται από τις κλίσεις). Οι συνεχείς μαύρες γραμμές είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων στο άθροισμα τριών εξισώσεων Havriliak – Negami. Οι συνιστώσες με πράσινο, κόκκινο και μπλε χρώμα αντιστοιχούν στους μηχανισμούς οιονεί-Debye, α και β . Οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης καθορίστηκαν από την παράγωγο του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ως προς τη γωνιακή συχνότητα και κρατήθηκαν σταθερές. (κάτω) Αντίστοιχα διαγράμματα αποκλίσεων για κάθε περίπτωση της προσαρμογής των δεδομένων.

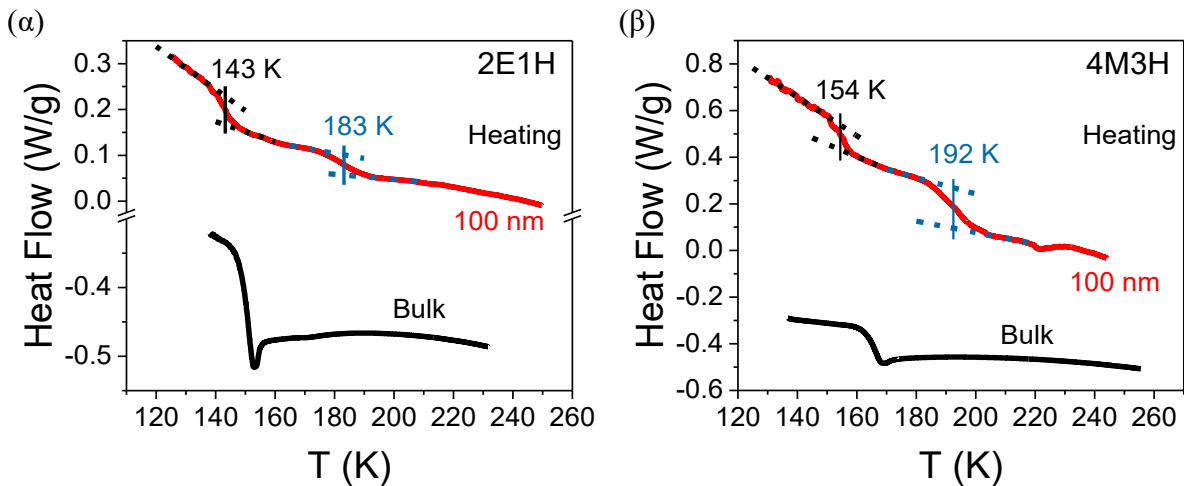
Ο αργός μηχανισμός περιγράφεται καλύτερα ως "οιονεί-Debye" στη 2-αιθυλο-1-εξανόλη απουσία περιορισμού, όπως φαίνεται από τις αποκλίσεις για $m = 1$ και $mn = 0.94$ σε σχέση με την περίπτωση του μηχανισμού Debye ($m = mn = 1$).



Σχήμα Π.21. Διηλεκτρική ένταση του ιονει-Debye μηχανισμού (πράσινα τετράγωνα) και του α -μηχανισμού (κόκκινοι κύκλοι) για την καθαρή και υπό περιορισμό 2-αιθυλο-1-εξανόλη. Ο δεξιός άξονας (πορτοκαλί ρόμβοι) δίνει το λόγο της διηλεκτρικής έντασης του ιονει-Debye μηχανισμού προς την ένταση του α -μηχανισμού.



Σχήμα Π.22. (πάνω) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της 4-μεθυλο-3-επτανόλης απουσία περιορισμού στους 175.15 K, για τρεις διαφορετικές διαδικασίες προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων όσον αφορά τις παραμέτρους σχήματος (οι οποίες υποδεικνύονται από τις κλίσεις). Οι συνεχείς μαύρες γραμμές είναι αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων στο άθροισμα τριών εξισώσεων Havriliak – Negami. Οι συνιστώσες με πράσινο, κόκκινο και μπλε χρώμα αντιστοιχούν στον αργό, α - και β -μηχανισμό. Στις περιπτώσεις (α) και (β), οι χαρακτηριστικές συχνότητες χαλάρωσης καθορίστηκαν από την παράγωγο του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ως προς τη γωνιακή συχνότητα και κρατήθηκαν σταθερές, ενώ στην περίπτωση (γ) οι χρόνοι χαλάρωσης αφέθηκαν ελεύθεροι με $m = mn = 1$ (σταθερά) για τον αργό μηχανισμό. (κάτω) Αντίστοιχα διαγράμματα αποκλίσεων για κάθε περίπτωση της προσαρμογής των δεδομένων.



Σχήμα Π.23. Καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης της 2E1H (α) και της 4M3H (β) κατά τη θέρμανση με ρυθμό $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Οι μαύρες καμπύλες αντιστοιχούν στις καθαρές αλκούλες, ενώ οι κόκκινες στις αλκούλες υπό περιορισμό σε πόρους με διαμέτρους 100 nm. Στις αλκούλες υπό περιορισμό παρατηρούνται δύο μεταβάσεις. Η πρώτη μετάβαση στις χαμηλές θερμοκρασίες αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υάλου (T_g). Η δεύτερη μετάβαση μπορεί να σχετίζεται με τη θερμοκρασία στην οποία η VFT εξάρτηση των f_{max} αλλάζει σε άλλη VFT εξάρτηση. Οι κατακόρυφες γραμμές υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων.

Αναφορές

1. Ortega, J. Densities and refractive indices of pure alcohols as a function of temperature. *J. Chem. Eng. Data* **27**, 312–317 (1982).